

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
2 August 2001 (02.08.2001)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 01/55470 A2

(51) International Patent Classification<sup>7</sup>: C23C 8/20, 8/22, 8/02, 8/80

(21) International Application Number: PCT/US01/02670

(22) International Filing Date: 26 January 2001 (26.01.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 09/494,093 28 January 2000 (28.01.2000) US

(71) Applicant (for all designated States except US): SWAGELOK COMPANY [US/US]; 29500 Solon Road, Solon, OH 44139 (US).

(74) Agents: LEWIS, Leonard, L. et al.; Calfee, Halter & Griswold LLP, 1400 McDonald Investment Center, 800 Superior Avenue, Cleveland, OH 44114 (US).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Published:

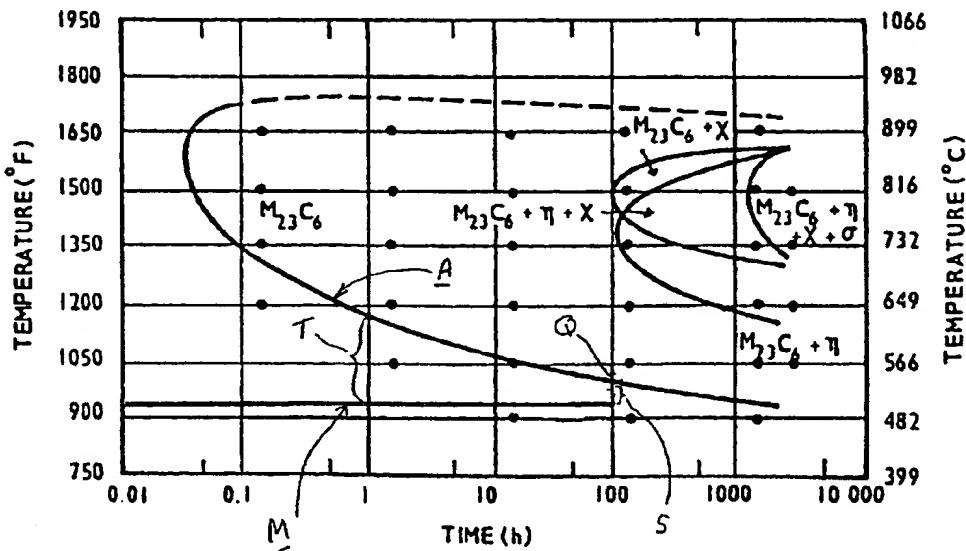
- without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: MODIFIED LOW TEMPERATURE CASE HARDENING PROCESSES



WO 01/55470 A2



(57) Abstract: An iron-containing workpiece is case hardened by low temperature carburization during which one or more process steps - including adjusting the carburization temperature, adjusting the concentration of carburization species in the carburization gas and reactivating the surfaces to be carburized - is carried out to enhance the overall rate and uniformity of carburization with minimized soot generation, whereby carburization can be completed faster than possible in the past.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**MODIFIED LOW TEMPERATURE CASE HARDENING PROCESSES****Technical Field of the Invention**

The present invention relates to case hardening iron-based articles substantially without formation of carbides.

**5           Background of the Invention**

Case hardening is a widely used industrial process for enhancing the surface hardness of metal articles. In a typical commercial process, the workpiece is contacted with a carburizing gas at elevated temperature whereby carbon atoms diffuse into the article surface. Hardening occurs through the 10 formation of carbide precipitates, generally referred to simply as "carbides". Gas carburization is normally accomplished at 1700° F (950° C) or above, since most steels need to be heated to these temperatures to convert their phase structures to austenite, which is necessary for carbon diffusion. In general, see Stickels., "Gas Carburizing", pp 312 to 324, Volume 4, ASM Handbook. 15 copyright 1991, ASM International.

Carbide precipitates not only enhance surface hardness, they also promote corrosion. For this reason, stainless steel is rarely case hardened by conventional gas carburization, since the "stainless" quality of the steel is compromised.

20           In our earlier application SN 9/133,040, filed August 12, 1998, we describe a technique for case hardening stainless steel in which the workpiece is gas carburized below 1000 °F. At these temperatures, and provided that carburization does not last too long, the workpiece will carburize with little or 25 no formation of carbide precipitates. As a result, the workpiece surface not only becomes hardened but also the inherent corrosion resistance of the stainless steel is maintained.

See, also, US Patent No. 5,792,282, EPO 0787817 and Japanese Patent Document 9-14019 (Kokai 9-268364).

Although low temperature gas carburization processes can achieve 30 hardened stainless steel products with superior corrosion resistance, it is always desirable to improve such processes to achieve faster, more-economical operation.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Accordingly, it is an object of the present invention to provide a modified low temperature gas carburization process for case hardening stainless steel and other ferrous-based materials which allows faster carburization than possible in the past and thereby reduces the overall cost of such procedures.

5

### Summary of the Invention

This and other objects are accomplished by the present invention which is based on the discovery that the rate of workpiece carburization in a low temperature carburization process can be increased by adjusting the temperature of carburization and/or the concentration of the carburization specie in the carburizing gas to approach but 10 not exceed predetermined limits which foster carbide precipitate formation.

Accordingly, the present invention provides a new process for low temperature gas carburizing a workpiece containing iron, nickel or both comprising contacting the workpiece with a carburizing gas at an elevated carburizing temperature sufficient to promote diffusion of carbon into the surfaces of the article but insufficient to promote 15 substantial formation of carbide precipitates in the article surfaces, wherein the carburizing temperature is lowered from an initial carburizing temperature to a final carburizing temperature so as to achieve faster carburization than possible for carburization carried out at the final carburizing temperature only.

In addition, the present invention also provides a new process for low temperature 20 gas carburizing a workpiece containing iron, nickel or both comprising contacting the workpiece with a carburizing gas at an elevated carburizing temperature sufficient to promote diffusion of carbon into the surfaces of the article but insufficient to promote substantial formation of carbide precipitates in the article surfaces, wherein the concentration of the carburizing specie in the carburizing gas is lowered from an initial 25 concentration to a final concentration during carburization so as to achieve a harder case than possible for carburization carried out at the final concentration only and, in addition, less soot generation than possible for carburization carried out at the initial concentration only.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Still further, the present invention also provides a new process for low temperature gas carburizing a stainless steel workpiece comprising activating the surfaces of the workpiece to be carburized to make these surfaces pervious to carbon atoms and then contacting the workpiece with a carburizing gas at an elevated carburizing 5 temperature sufficient to promote diffusion of carbon into the surfaces of the article but insufficient to promote substantial formation of carbide precipitates in the article surfaces, wherein after carburization is at least 10% complete as measured by the amount of carbon taken up by the workpiece surfaces but before carburization is 80% complete, carburization is interrupted and the workpiece is reactivated to enhance diffusion of 10 carbon atoms into the workpiece surfaces.

In yet still another aspect, the present invention also provides a new process for case hardening a workpiece by gas carburization in which a workpiece electroplated with iron is contacted with a carburizing gas at an elevated carburization temperature to cause carbon to diffuse into the workpiece surfaces thereby forming a hardened case of 15 predetermined thickness, wherein after carburization has started but before carburization is completed carburization is interrupted and the workpiece is contacted with a purging gas consisting essentially of an inert gas at a purging temperature below 600° F so that the case formed at the end of carburization is harder than the case that would have been formed without contact with the purging gas.

20

#### Brief Description of the Drawing

The present invention may be more readily understood by reference to the following drawings wherein

Figure 1 is a phase diagram illustrating the conditions of time and temperature 25 under which an AISI 316 stainless steel forms carbide precipitates, Figure 1 also illustrating how conventional low temperature carburization is carried out;

Figure 2 is a phase diagram similar to Figure 1 illustrating how low temperature carburization is carried out in accordance with one aspect of the present invention; and

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Figure 3 is a view similar to Figure 2 illustrating another technique for carrying out low temperature carburization in accordance with the present invention.

#### Detailed Description

In accordance with the present invention, an iron-containing workpiece is case 5 hardened by low temperature carburization during which one or more process steps — including adjusting the carburization temperature, adjusting the concentration of carburization specie in the carburization gas, reactivating the surfaces to be carburized and cleaning the surfaces to be carburized — is carried out to enhance the overall rate of carburization and thereby complete the carburization process faster than possible in the 10 past.

#### Workpiece

The present invention is applicable to case hardening any iron or nickel-containing material capable of forming a hardened surface or "case" by diffusion of carbon atoms into the surfaces of the material without formation of precipitates. Such 15 materials are well known and described for example in the above-noted application SN 9/133,040, filed August 12, 1998, US Patent No. 5,792,282, EPO 0787817 and Japanese Patent Document 9-14019 (Kokai 9-268364), the disclosures of which are incorporated herein by reference.

The present invention finds particular applicability in case hardening steels, 20 especially steels containing 5 to 50, preferably 10 to 40, wt.% Ni. Preferred alloys contain 10 to 40 wt.% Ni and 10 to 35 wt.% Cr. More preferred are the stainless steels, especially the AISI 300 and 400 series steels. Of special interest are AISI 316, 316L, 317, 317L and 304 stainless steels, alloy 600, alloy C-276 and alloy 20Cb, to name a few examples.

25 The present invention is also applicable to articles of any shape. Examples include pump components, gears, valves, spray nozzles, mixers, surgical instruments, medical implants, watch cases, bearings, connectors, fasteners, electronic filters, shafts for electronic equipment, splines, ferrules and the like.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Moreover, the present invention can be employed to case harden all the surfaces of the workpiece or only some of these surfaces, as desired.

Activation

Stainless steel, especially austenitic stainless steel, forms a coherent protective layer of chromium oxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) essentially instantaneously upon exposure to the atmosphere. This chromium oxide layer is impervious to diffusion of carbon atoms. Accordingly, when the workpiece to be carburized in accordance with the present invention is a stainless steel or other material having a surface layer impervious to the diffusion of carbon atoms therethrough, the workpiece surfaces to be case hardened should be activated or "depassivated" before carburization.

Many techniques for activating stainless steel and other metal articles for fostering diffusion of carbon atoms therein are known. Examples include contacting the workpiece with a hydrogen halide gas such as HCl or HF at elevated temperature (e.g. 500 to 600° F), contact with a strong base, electroplating with iron, contact with liquid sodium and contact with a molten salt bath including sodium cyanide. These techniques are described, for example, in the above-noted application SN 9/133,040, filed August 12, 1998, US Patent No. 5,792,282, EPO 0787817 and Japanese Patent Document 9-14019 (Kokai 9-268364). See also Stickles et al., "Heat Treating", pp 312, 314, Volume 4, ASM Handbook, copyright 1991, ASM International as well as US Patent No. 4,975,147, US Patent No. 5,372,655 and WO \_\_\_\_\_ (atty docket 22188/05640), the disclosures of which are also incorporated herein by reference.

Whether or not the workpiece to be carburized forms a protective passivating layer impervious to the diffusion of carbon atoms, it is beneficial to clean the surfaces to be carburized such as by contact with soapy water or an organic solvent such as acetone or mineral spirits before carburization (and before activation if required).

Low Temperature Carburization

Once the workpiece is ready for carburization, it is contacted with a carburizing gas at elevated temperature for a time sufficient to allow carbon atoms to diffuse into the workpiece surfaces.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

In low temperature carburization, the carburizing gas is maintained at an elevated carburizing temperature which is high enough to promote diffusion of carbon atoms into the surfaces of the article but not so high that carbide precipitates form to any significant degree.

5 This may be more readily understood by reference to Figure 1 which is a phase diagram of an AISI 316 stainless steel illustrating the conditions of time and temperature under which carbide precipitates form when the steel is carburized using a particular carburization gas. In particular, Figure 1 shows, for example, that if the workpiece is heated within the envelope defined by Curve A, a metal carbide of the formula  $M_{23}C_6$  10 will form. Thus, it will be appreciated that if the workpiece is heated under conditions of time and temperature falling anywhere above the lower half of Curve A, carbide precipitates will form in the workpiece surfaces. Therefore, low temperature carburization is carried out below curve A so that carbide precipitates do not form.

From Figure 1 it can also be seen that, for a given carburizing gas, the 15 carburization temperatures which promote formation of carbide precipitates vary as a function of carburizing time. For example, Figure 1 shows that at a carburization temperature of  $1350^{\circ}$  F, carbide precipitates begin forming after only one-tenth of an hour (6 minutes). On the other hand, at a carburization temperature of about  $975^{\circ}$  F, carbide precipitates do not begin forming until carburization has proceeded for 100 hours or so. 20 Because of this phenomenon, low temperature carburization is normally carried out at a constant carburization temperature maintained below the temperature at which carbide precipitates form at the end of carburization. For example, for a low temperature carburization process anticipated to last 100 hours using the alloy and carburizing gas of Figure 1, carburization would normally be carried out at a constant temperature of  $925^{\circ}$  F 25 or less, since this would maintain the workpiece safely below the temperature at which carbide precipitates form at the endpoint of carburization (i.e.  $975^{\circ}$  F). Or, as illustrated in Figure 1, carburization would normally be done along line M, since this would keep the workpiece safely below point Q, so that carbide precipitates do not form.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Typical low temperature carburization processes can take 50 to 100 to 1000 hours or more to achieve the desired amount of carburization. Accordingly, it will be appreciated that when carburization is carried out at a constant temperature safely below point Q, the carburization temperature at any instantaneous time, t, during earlier phases 5 of carburization will be far below Curve A. This is also illustrated in Figure 1 in which line segment S represents the difference between the temperature of Curve A and the carburization temperature (925° F) at the endpoint of carburization, while line segment T represents this difference one hour after carburization has begun. As can be seen by comparing line segments S and T, when the carburization temperature is maintained at a 10 constant 925° F so as to be at least 50° F below point Q at the end of carburization, then there will be a 150° F difference (1175° F - 925° F) between the actual carburization temperature and Curve A one hour after carburization has begun. Since carburization rate depends on temperature, it can be seen that the relatively low carburization temperature of 925° F during the early phases of carburization slows the overall 15 carburization process carried out in this manner.

Adjustment of Carburization Temperature

In accordance with one aspect of the present invention, this constraint is largely eliminated by beginning the carburization process with a higher carburization temperature than typically used in the past and then lowering this temperature as 20 carburization proceeds to reach a normal carburization temperature at the endpoint of the carburization process.

This approach is illustrated by Curve X in Figure 2, which is similar to Curve M in Figure 1, except that Curve X illustrates lowering the carburization temperature over the course of carburization from an initial high value to a lower final value. In particular, 25 Curve X shows starting carburization at an initial carburization temperature of 1125° F, which is about 50° F less than the temperature at which carbide precipitates begin to form one-half hour into the carburization process (Point W of Figure 2), and then lowering the carburization temperature as carburization proceeds to reach a final carburization

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

temperature of 925° F at the endpoint of carburization, the same endpoint temperature used in the conventional process as illustrated in Figure 1.

In this particular embodiment, the carburization temperature at any time  $t$  during the carburization process is kept within a predetermined amount (e.g. 50° F, 75° F, 100° F, 150° F or even 200° F) of the temperature at which carbides just begin to form at that time. In other words, the carburization temperature is maintained below Curve A by a predetermined amount throughout the carburization process. By this means, the carburization temperature is kept considerably higher than in conventional practice yet below the temperatures at which carbide precipitates begin to form. The net effect of this approach is to increase the overall rate of carburization because, throughout most of the carburization process, the carburization temperature is higher than it would otherwise be. At any time  $t$  during carburization, the instantaneous rate of carburization depends on temperature, and the present invention in this approach increases this instantaneous rate by increasing the instantaneous carburization temperature. The net effect is a higher overall rate of carburization, which in turn leads to a shorter overall amount of time for completing the carburization process.

Of course, it is still necessary when operating at higher carburization temperatures as described above to insure that carbide precipitates do not form to any substantial degree during carburization. Accordingly, not only is the carburization temperature set so as not to drop below a minimum predetermined amount at any time  $t$ , as described above, but it is also set not to exceed a maximum value which is too close to Curve A. In other words, the carburization temperature must still be maintained a sufficient amount (e.g. 25° F or 50° F) below Curve A at any time  $t$  to insure that carbide precipitates are not formed. In actual practice, then, this means that the carburization temperature will be set within a range below Curve A whose maximum is a sufficient distance below Curve A (e.g. 25° F or 50° F) and whose minimum is further below Curve A by the predetermined amount mentioned above (i.e. 50° F, 75° F, 100° F, 150° F or 200° F, for example). Thus, the carburization temperature will typically be set to reside within some suitable range (e.g. 25° F to 200° F or 50° F to 100° F) below Curve A.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Another embodiment of this aspect of the present invention is illustrated by Curve Y in Figure 3. This embodiment is carried out in the same way as described above, except that the carburization temperature is lowered in steps rather than continuously. Incremental reductions may be simpler in many instances, especially from an equipment 5 standpoint. Because carburization processes can take a few to many hours, the number of increments can vary from as few as three to five to as many as 10, 15, 20, 25 or even more.

It should also be appreciated that the advantages of the present invention can be realized even if the initial carburization temperature is not maintained close to Curve A at 10 the very early stages of carburization. Figures 1 to 3 show that at the very early stages of carburization, for example during the first hour, the slope of Curve A is relatively steep with the temperature where carbide precipitates begin to form dropping off rapidly. Accordingly, while the fastest carburization can be accomplished by keeping the 15 instantaneous carburization temperature close to Curve A throughout the entire carburization process, practical considerations including equipment limitations may dictate that the initial portion of Curve A be disregarded in setting the initial carburization temperature during the initial operating phase of carburization. This is also illustrated in Figures 2 and 3, where it can be seen that the initial carburization temperature of Curves X and Y is set to be at least 50° F below Curve A starting at the one-half hour mark, 20 meaning that the first half hour of operation under Curve A has been disregarded. In the same way, the first 1, 2, 3, 5 or even 10, 15 or 20 hours of initial operation can be disregarded in setting the initial carburization temperature in accordance with this aspect 25 of the present invention. In any event, it will be appreciated that an overall faster carburization rate can be achieved in accordance with the present invention by starting with a higher carburization temperature than used in the past so as to achieve a higher instantaneous rate of carburization and lowering this carburization temperature over the course of carburization to continue avoiding carbide precipitates throughout the carburization process.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

In accordance with still another feature relating to this aspect of the invention, the instantaneous carburization temperature may be allowed to drop below the temperature range described above for some period of time during carburization without departing from the spirit and scope of the invention. For example, even if the instantaneous 5 carburization temperature drops below this range for 5, 10 or even 20% of the time period over which carburization occurs the advantages of the present invention will be realized. Of course, the overall rate of carburization will decrease if carburization is carried out at these lower temperatures. Nonetheless, the advantage of a faster overall carburization rate will still be achieved so long as during a substantial portion of the time over which 10 carburization occurs, the carburization temperature is maintained higher than the endpoint carburization temperature in the manner described above.

#### Carburization Gas

A variety of different carbon compounds can be used for supplying carbon to the workpiece to be carburized in conventional gas carburization. Examples are hydrocarbon 15 gases such as methane, ethane and propane, oxygen-containing compounds such as carbon monoxide and carbon dioxide, and mixtures of these gases such as synthesis gas. See the above-noted Stickles article.

It is also well known in conventional gas carburization to include diluent gases in the carburization gas mixture. Diluent gases serve to decrease the concentration of the 20 carbon-containing specie in the carburization gas, thereby preventing excessive deposition of elemental carbon on the workpiece surfaces. Examples of such diluent gases are nitrogen, hydrogen, and the inert gases such as argon.

In accordance with the present invention, any of these compounds and diluents used in formulating carburization gases in conventional gas carburization can also be 25 used to prepare the carburization gas used in the present invention. A gas mixture which has found particular applicability in the present invention is composed of a mixture of carbon monoxide and nitrogen with the carbon dioxide content varying between 0.5 and 60%, more typically 1 to 50% or even 10 to 40%. Another gas mixture that is particularly useful in accordance with the present invention is composed of 0.5-60%

THIS PAGE BLANK (USPTO)

volume carbon monoxide, 10-50% volume hydrogen, remainder nitrogen. These gases are typically used at about one atmosphere, although higher or lower pressures can be used if desired.

#### Adjustment of Carburization Gas

5 In accordance with another aspect of the present invention, the overall carburization rate of a low temperature carburization process is also enhanced by adjusting the concentration of the carbon-containing specie in the carburization gas. Like temperature, carbon concentration in conventional low temperature gas carburization is normally held constant to assure that excessive production of carbon and soot in the later  
10 stages of carburization is avoided. In accordance with this aspect of the invention, therefore, the concentration of carbon-containing compound or specie in the carburization gas is adjusted during carburization from an initial higher value to a lower final value.

The instantaneous rate of carburization in a low temperature gas carburization process, up to a saturation limit, also depends on the concentration of carbon specie in the  
15 carburizing gas. Accordingly, this aspect of the invention employs a higher carbon concentration at the beginning of carburization followed by a lowering of the carbon concentration during the carburization process. By this means, faster carburization is accomplished at early stages of carburization with sufficient carbon specie to avoid starving the greater demand for carbon at this time. Then, at later stages of the process,  
20 carburization is accomplished with less concentration of carbon specie so that formation of excess carbon and soot is avoided. The overall result is that less soot is formed on the product than if the carbon concentration had remained at its initial value throughout the carburization process and, in addition, a harder and more uniform case is obtained than if the carbon concentration had remained at its final value throughout the carburization  
25 process.

Accordingly, the present invention also contemplates a low temperature carburization process in which the concentration of the carburizing specie in the carburizing gas is lowered from an initial concentration to a final concentration during

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

carburization so as to achieve faster carburization than possible for carburization carried out at the final concentration only.

The amount by which the concentration of the carburizing specie in the carburizing gas should be reduced in carrying out this aspect of the present invention can 5 vary widely, and basically any reduction more than an insignificant amount will achieve the advantages of the present invention. Typically, the concentration of the carburizing specie will be reduced to less than about 75% of its initial value. Final concentration values less than about 50% of the initial value, more commonly less than 25% or even less than 10% are practical.

10 The manner by which the concentration of carbon-containing specie in the carburizing gas is reduced can also vary considerably. As in the case of temperature reduction, reduction in carbon concentration can occur continuously over the course of carburization, starting at the very beginning of carburization or starting after an initial period of operation (e.g. after 0.5, 1, 5 or 10 hours) has elapsed. More typically, 15 reduction in carbon concentration will occur in steps wherein the concentration of carburizing specie is lowered in increments at least 2, 5 or even 10 times or more between the initial and final concentrations. In this case as well, reduction in carbon concentration can occur shortly after carburization has begun or after a suitable delay period of 0.5, 1, 5 or 10 hours, for example.

20 It should also be appreciated that, as in the case of temperature reduction, low temperature carburization carried out with carbon concentration reduction can also be interrupted at an intermediate stage between initial operations at the higher carbon concentration and the later stages of carburization at the lower levels of carbon concentration. In particular, keeping the concentration of carbon in the carburizing gas 25 above a certain level during the entire carburization process is not essential to achieving the advantages of the present invention, it being sufficient that over a substantial period of time from beginning to end of carburization the concentration of carbon decreases in the manner described above. As in the case of temperature reduction, however, the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

overall rate of carburization will decrease if the concentration of carbon is lowered significantly for any significant period of time during the carburization process.

As in the case of temperature reduction, lowering the carbon concentration of carburizing gas from an initial higher value to a lower value at the end of carburization enhances overall carburization process. In the case of lowering the carburization temperature, this enhancement is reflected in a faster carburization time. In the case of lowering the concentration of carbon in the carburizing gas, this enhancement is reflected in a harder case and/or less soot in the final product. In either case, improved results are achieved by suitable control of the carburization conditions.

It should also be appreciated that both aspects of the invention as described above — temperature reduction and carbon concentration reduction □ can be carried out at the same time in the same process. Both techniques accomplish the same objective of increasing the overall rate of carburization while minimizing risk of carbide precipitate formation by fostering a higher carburization rate during initial stages of carburization while avoiding conditions which favor precipitate formation at later stages of carburization. Therefore, both can be used together to provide a particularly effective means of speeding conventional low temperature carburization.

#### Reactivation

In accordance with still another aspect of the present invention, it has been found that the rate of low temperature carburization of stainless steel articles can be even further enhanced by subjecting the workpiece to an additional activation step before carburization is completed. As indicated above, stainless steels and other alloys forming a coherent coating of chromium oxide need to be activated before carburization so that the oxide coating becomes pervious to the diffusion of carbon atoms therethrough. In conventional gas carburization processes, including conventional low temperature gas carburization processes, activation is carried out only once after the workpiece is placed in the carburization furnace, with the workpiece remaining in the furnace after activation

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

since the coherent oxide coating would reform if the workpiece were removed from the furnace.

In accordance with this aspect of the invention, however, it has been further found that the overall rate of carburization of a low temperature carburization process when practiced on a workpiece not contacted with the atmosphere after initial activation can be further enhanced by subjecting the workpiece to another activation procedure before carburization is completed. This reactivation seems to be more thorough than the initial activation, which may be due to the fact that some amount of carbon has already been diffused into the workpiece surfaces. In any event, reactivation results in formation of a hardened surface or case which is both more uniform and harder than that obtained without reactivation.

Reactivating the workpiece in accordance with this aspect of the invention can be done using any of the activating techniques described above. Activation using a hydrogen halide gas, particularly HCl, has been found to be particularly effective. Also, it is desirable to include a diluent gas such as nitrogen, argon, hydrogen, argon or other gas inert in the activating gas mixture in an amount such that the concentration of HCl or other activating gas is about 5 to 50, more typically 10 to 35 and especially about 15 to 30%. Also, reactivation is most conveniently carried out by lowering the workpiece temperature to a temperature at which carburization does not occur to any substantial degree, for example from 200° to 700° F, more typically 300° to 650° F and especially 500° to 600° F. In addition, it is also desirable to suspend the flow of carbon-containing specie to the workpiece during reactivation to avoid waste. Other conditions of activation can be used, however, if desired.

#### Intermediate Purging

In accordance with still another aspect of the present invention, it has also been found that the quality of the case produced by gas carburizing a workpiece that has been activated by electroplating with iron can be improved by contacting the workpiece with an inert gas at 600° F or less during an intermediate stage of the carburization process.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Any gas which is inert to the workpiece including its partially-formed hardened case can be used for this process. Examples are nitrogen, argon, hydrogen, argon or other inert gas.

Most gas carburization processes including the inventive process as described above are conveniently carried out at essentially atmospheric pressure with the carburizing gas being continuously supplied to the carburization furnace so as to prevent atmospheric air from entering the furnace. Intermediate purging as contemplated herein is most easily carried out by continuing the flow of diluent in the carburizing gas while terminating the flow of the carburizing specie. Alternatively, all gas flows can be terminated after the furnace is filled with the inert gas. In any event, to achieve an enhanced case in accordance with this aspect of the invention, the temperature of the workpiece should be lowered to 600° F or less during an intermediate stage of the carburization process and the atmosphere in contact with the workpiece changed to be inert, i.e. so that components which might react with the workpiece surfaces, including the carbon specie used for carburization, are eliminated. By proceeding in this manner, the hardened surface or case produced by the carburization process will be harder and more uniform.

Like the reactivation procedure described earlier, this purging procedure can be accomplished anytime during the carburization procedure, although it will normally be accomplished after carburization is at least 10% complete, as measured by amount of carbon taken up by the workpiece surfaces, but before carburization is 80% complete. Purging when carburization is between 35 and 65% complete is more typical. Also, purging will normally be done at 300° to 600° F, more typically 400° to 500° F, for 10 minutes to one hour, more typically 20 to 40.

25 **Examples**

In order to more thoroughly describe the present invention, the following working examples are provided:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Example 1

An AISI 316 stainless steel workpiece, after cleaning to remove organic residue, was activated by electroplating with a thin layer of iron.

The activated workpiece was dried and then carburized by contact with a carburizing gas composed of a continuously flowing mixture of CO and N<sub>2</sub> at a temperature between 980° and 880° F. The carburization process lasted approximately 168 hours. Over that period of time, the carburization temperature was reduced from 980° and 880° F while the concentration of CO was reduced from 50% to 1.0% in accordance with the schedule in the following Table 1:

10

Table 1

Run time hrs.	½	1	2	4	7	12	18	42	66	114	168
Retort T°F	980.0	980.0	963.3	946.7	934.1	924.9	917.3	902.5	895.6	887.1	880.0
CO%	50.0	34.1	19.4	11.5	7.7	5.5	4.2	2.4	1.8	1.3	1.0

The workpiece so carburized was then cooled to room temperature and cleaned to produce a product having a hardened surface (i.e. a case) approximately 0.003 inch deep, the case being essentially free of carbide precipitates.

15 Example 2

Example 1 was repeated except that the carburization temperature was maintained at a constant 880° F until a hardened case free of carbide precipitates and approximately 0.003 inch deep was produced. In addition, the concentration of CO in the carburizing gas was maintained at 1.0% between 168 and 240 hours. Under these conditions, 240 hours of operation were required to achieve a case of this thickness.

Example 3

An AISI 316 stainless steel workpiece, after cleaning to remove organic residue, was activated by contact with 20% HCl in N<sub>2</sub> at 550° F for 60 minutes.

The activated workpiece was dried and then heated to 880° F by contact with a continuously flowing carburizing gas composed of a mixture of CO, H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>. Carburization lasted approximately 24 hours over which time the concentration of CO in

THIS PAGE BLANK (USPTO)

the carburization gas was reduced from 50% to 1.0% at constant H<sub>2</sub> concentration in accordance with the schedule in the following Table 1:

Table 2

	½	1	2	4	7	12	18	24
CO%	50.0	35.4	25.0	17.7	13.4	10.2	8.3	7.2

5

The workpiece so carburized was then cooled to room temperature and cleaned to produce a product having a hardened surface (i.e. a case) approximately 0.00095 inch deep the case being essentially free of carbide precipitates and with minimized production of soot.

10 Example 4

Example 3 was repeated except that after two hours of carburization, the carburization process was interrupted by terminating the flow of CO and cooling the workpiece to 300° F by continuous flow of N<sub>2</sub>. Then, 20% HCl was added to the flowing gas for reactivating the workpiece surfaces, and the workpiece temperature was raised to 15 550° F. After 60 minutes at these conditions, carburization was resumed. It was found that a case approximately 0.00105 inch deep was achieved in the same amount of time and moreover that the case which formed was more uniform in depth than the case formed in Example 3.

Although only a few embodiments of the present invention have been described 20 above, it should be appreciated that many modifications can be made without departing from the spirit and scope of the invention. All such modifications are intended to be included within the scope of the present invention, which is to be limited only by the following claims.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

We claim:

1. A process for case hardening a workpiece by gas carburization in which the workpiece is contacted with a carburizing gas at an elevated carburization temperature to cause carbon to diffuse into the workpiece surfaces thereby forming a hardened case of predetermined thickness without formation of carbide precipitates, 5 wherein the instantaneous rate of carburization is reduced during carburization so as to foster rapid carburization during an earlier stage of carburization while avoiding formation of carbide precipitates at a later stage of carburization.
2. A process for low temperature gas carburizing a workpiece containing iron, nickel or both comprising contacting the workpiece with a carburizing gas at an elevated carburizing temperature sufficient to promote diffusion of carbon into the surfaces of the article but insufficient to promote substantial formation of carbide 5 precipitates in the article surfaces, wherein the carburizing temperature is lowered from an initial carburizing temperature to a final carburizing temperature so as to achieve faster carburization than possible for carburization carried out at the final carburizing temperature only.
3. The process of claim 2, wherein the carburizing temperature is lowered in increments at least twice between its initial value and its final value.
4. The process of claim 3, wherein the carburizing temperature is lowered in increments at least five times between the initial and final carburization temperatures.
5. The process of claim 2, wherein for at least 80% of the time beginning 1 hour after carburization has begun and ending when carburization is substantially completed, the instantaneous carburizing temperature is maintained within 200° F of the temperature at which substantial formation of carbide precipitates will begin.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

6. The process of claim 5, wherein for at least 80% of the time beginning 1 hour after carburization has begun and ending when carburization is substantially completed, the instantaneous carburizing temperature is maintained within 100° F of the temperature at which substantial formation of carbide precipitates will begin.

7. The process of claim 2, wherein for at least 95% of the time beginning 1 hour after carburization has begun and ending when carburization is substantially completed, the instantaneous carburizing temperature is maintained within 200° F of the temperature at which substantial formation of carbide precipitates will begin.

8. The process of claim 7, wherein for at least 95% of the time beginning 1 hour after carburization has begun and ending when carburization is substantially completed, the instantaneous carburizing temperature is maintained within 100° F of the temperature at which substantial formation of carbide precipitates will begin.

9. The process of claim 2, wherein the workpiece is made of stainless steel, and further wherein the surfaces of the workpiece to be hardened are activated prior to carburization to make such surfaces pervious to carbon atoms.

10. The process of claim 2, wherein after carburization is at least 5% complete as measured by the amount of carbon taken up by the workpiece surfaces but before carburization is 80% complete, carburization is interrupted and the workpiece is treated to enhance diffusion of carbon atoms into the workpiece surfaces.

11. The process of claim 10, wherein during the period beginning 1 hour after carburization has begun and ending when carburization is substantially completed, the only time the carburization temperature drops more than 100° F below the temperature at which substantial formation of carbide precipitates will begin is during treatment of the  
5 workpiece to enhance diffusion of carbon atoms into the workpiece surfaces.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

12. A process for low temperature gas carburizing a workpiece containing iron, nickel or both comprising contacting the workpiece with a carburizing gas at an elevated carburizing temperature sufficient to promote diffusion of carbon into the surfaces of the article but insufficient to promote substantial formation of carbide precipitates in the article surfaces,

wherein the concentration of the carburizing specie in the carburizing gas is lowered from an initial concentration to a final concentration during carburization so as to achieve a harder case than possible for carburization carried out at the final concentration only and less soot generation than possible for carburization carried out at 10 the initial concentration only.

13. The process of claim 12, wherein the concentration of carburizing species is lowered in increments at least twice between the initial and final concentrations.

14. The process of claim 13, wherein the concentration of carburizing species is lowered in increments at least five times between the initial and final concentrations.

15. The process of claim 12, wherein the final concentration of carburizing specie is less than 50% of the initial concentration of carburizing specie.

16. The process of claim 15, wherein the final concentration of carburizing specie is less than 25% of the initial concentration of carburizing specie.

17. The process of claim 16, wherein the final concentration of carburizing specie is less than 10% of the initial concentration of carburizing specie.

18. The process of claim 12, wherein the workpiece is made of stainless steel, and further wherein the surfaces of the workpiece to be hardened are activated prior to carburization to make such surfaces pervious to carbon atoms.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

19. The process of claim 12, wherein after carburization is at least 10% complete as measured by the amount of carbon taken up by the workpiece surfaces but before carburization is 80% complete, carburization is interrupted and the workpiece is treated to enhance diffusion of carbon atoms into the workpiece surfaces.

20. The process of claim 19, wherein during the period beginning 1 hour after carburization has begun and ending when carburization is substantially completed, the only time the carburization temperature drops more than 100° F below the temperature at which substantial formation of carbide precipitates will begin is during treatment of the 5 workpiece to enhance diffusion of carbon atoms into the workpiece surfaces.

21. A process for case hardening a workpiece by gas carburization in which the workpiece is contacted with a carburizing gas at an elevated carburization temperature to cause carbon to diffuse into the workpiece surfaces thereby forming a hardened case of predetermined thickness without formation of carbide precipitates, 5 wherein after carburization has started but before carburization is completed carburization is interrupted and the workpiece is treated to enhance diffusion of carbon into the workpiece surfaces.

22. A process for low temperature gas carburizing a stainless steel workpiece comprising activating the surfaces of the workpiece to be carburized to make these surfaces pervious to carbon atoms and then contacting the workpiece with a carburizing gas at an elevated carburizing temperature sufficient to promote diffusion of carbon into 5 the surfaces of the article but insufficient to promote substantial formation of carbide precipitates in the article surfaces,

wherein after carburization is at least 10% complete as measured by the amount of carbon taken up by the workpiece surfaces but before carburization is 80% complete, carburization is interrupted and the workpiece is reactivated to enhance diffusion of 10 carbon atoms into the workpiece surfaces.

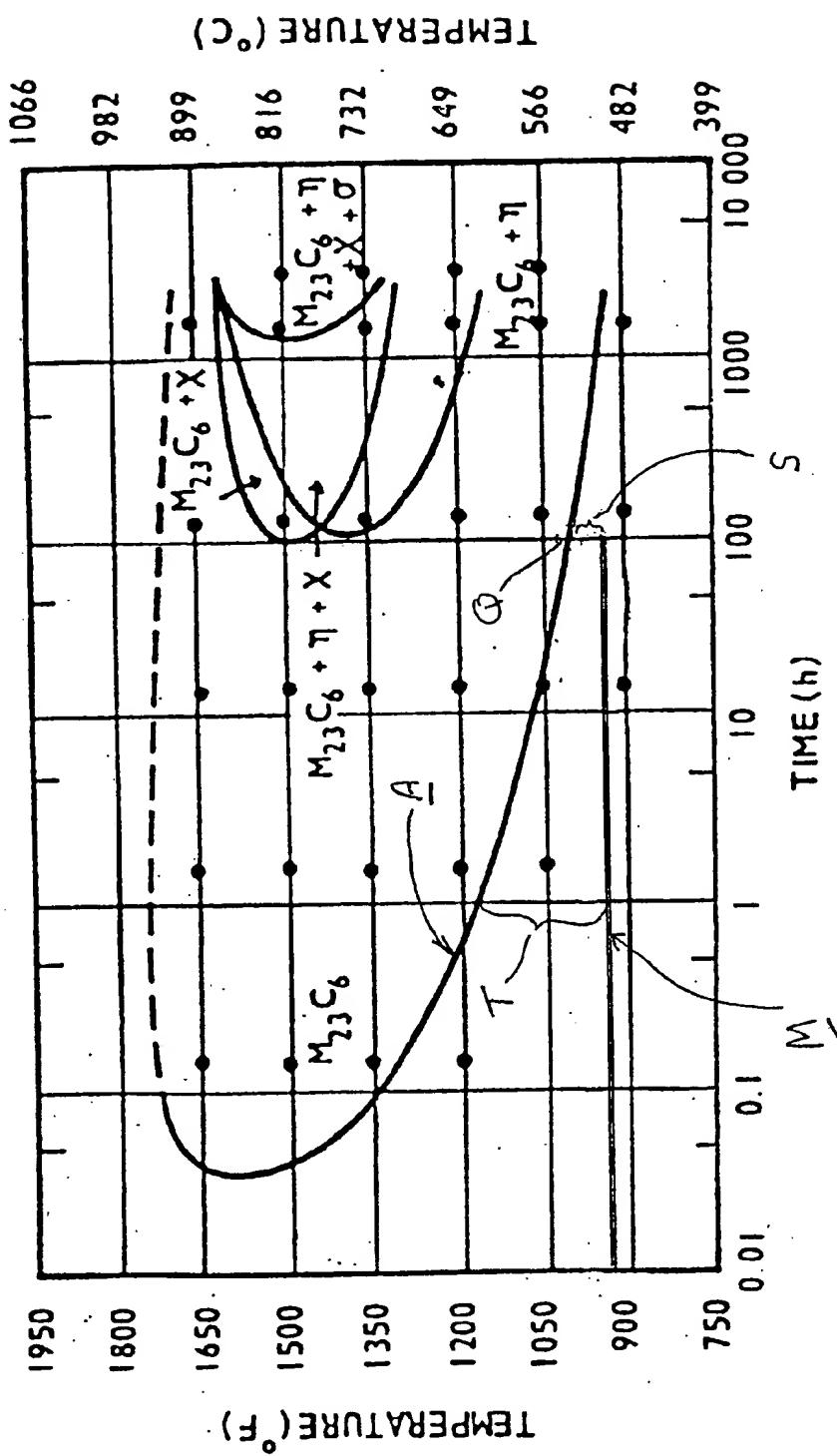
THIS PAGE BLANK (USPTO)

23. The process of claim 22, wherein after carburization is at least 35% complete but before carburization is 65% complete, carburization is interrupted and the workpiece is reactivated to enhance diffusion of carbon atoms into the workpiece surfaces.

24. The process of claim 22, wherein during the period beginning 1 hour after carburization has begun and ending when carburization is substantially completed, the only time the carburization temperature drops more than 100° F below the temperature at which substantial formation of carbide precipitates will begin is during reactivation of the  
5 workpiece.

25. A process for case hardening a workpiece by gas carburization in which a workpiece electroplated with iron is contacted with a carburizing gas at an elevated carburization temperature to cause carbon to diffuse into the workpiece surfaces thereby  
5 forming a hardened case of predetermined thickness, wherein after carburization has started but before carburization is completed carburization is interrupted and the workpiece is contacted with a purging gas consisting essentially of an inert gas at a purging temperature below 600° F so that the case formed at the end of carburization is harder than the case that would have been formed without contact with the purging gas.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



1  
Fig.  
E

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

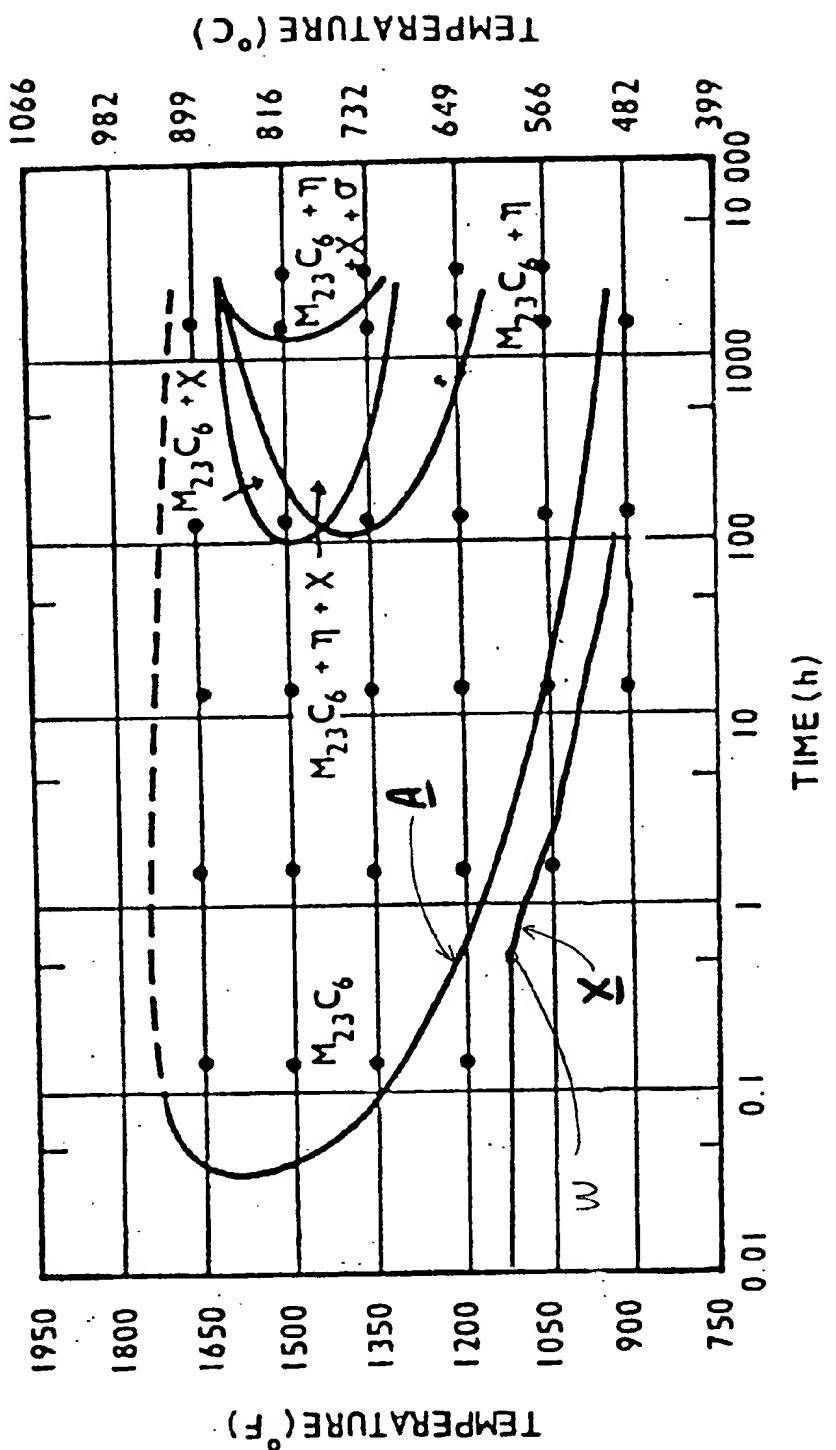


FIG. 2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

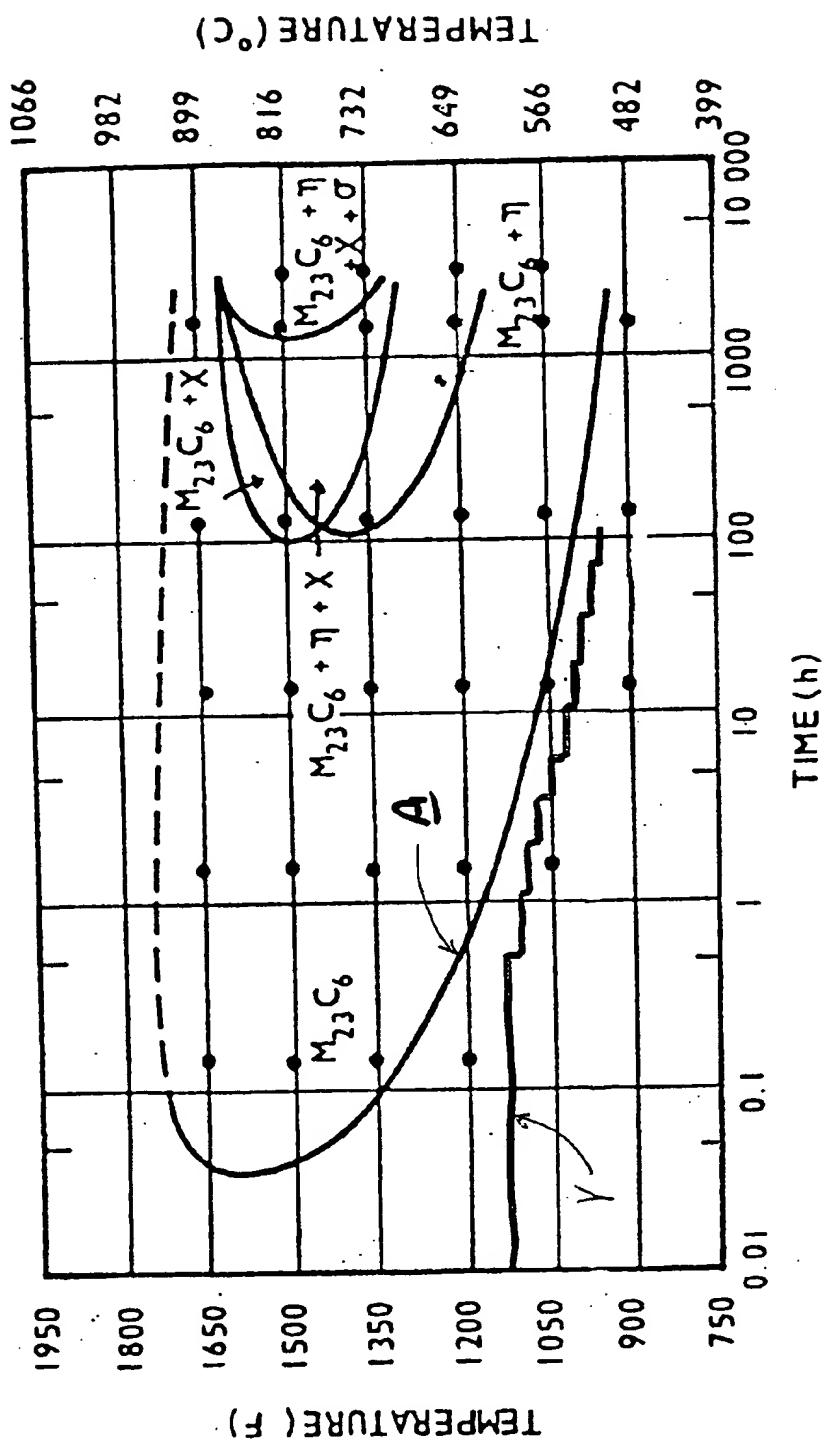


FIG. 3

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

NOTIFICATION OF CHANGE OF ADDRESS

あて名変更届

特許庁長官殿 Commissioner of the Patent Office



1. 國際出願の表示 Identification of the International Application  
PCT/JP00/06086 (SF-697)

2. 出願人 Applicant

名称 シチズン時計株式会社  
Name CITIZEN WATCH CO., LTD.

あて名 〒188-8511 日本国東京都西東京市田無町六丁目1番12号  
Address 1-12, Tanashicho 6-chome, Nishitokyo-shi, Tokyo  
188-8511, Japan

国籍 nationality 日本国 Japan  
住所 residence 日本国 Japan

3. あて名を変更した者 Person Changing Address  
Relation of the application

事件との関係 米国を除く出願人 Applicant except US

名称 Name シチズン時計株式会社 CITIZEN WATCH CO., LTD.

Old address  
旧あて名 〒163-0428 日本国東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
1-1, Nishishinjuku 2-chome, Shinjuku-ku, Tokyo  
163-0428, Japan

New address  
新あて名 〒188-8511 日本国東京都西東京市田無町六丁目1番12号  
1-12, Tanashicho 6-chome, Nishitokyo-shi, Tokyo  
188-8511, Japan

nationality  
国籍 日本国 Japan  
住所 residence 日本国 Japan

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## Relation of the application

事件との関係 米国のみの出願人及び発明者 Applicant for US only and  
inventor

氏名 Name 串田 八郎 KUSHIDA, Hachirou

## Old address

旧あて名 〒188-8511 日本国東京都田無市本町6丁目1番12号  
シチズン時計株式会社田無製造所内

c/o CITIZEN WATCH CO., LTD. Tanashi Factory  
1-12, Honcho 6-chome, Tanashi-shi, Tokyo 188-  
8511, Japan

## New address

新あて名 〒188-8511 日本国東京都西東京市田無町六丁目1番12号  
シチズン時計株式会社内

c/o CITIZEN WATCH CO., LTD.  
1-12, Tanashicho 6-chome, Nishitokyo-shi, Tokyo  
188-8511, Japan

## nationality

国籍 日本国 Japan

住所 日本国 Japan

## residence

氏名 Name 花井 賢司 HANAI, Kenji

## Old address

旧あて名 〒188-8511 日本国東京都田無市本町6丁目1番12号  
シチズン時計株式会社田無製造所内

c/o CITIZEN WATCH CO., LTD. Tanashi Factory  
1-12, Honcho 6-chome, Tanashi-shi, Tokyo 188-  
8511, Japan

## New address

新あて名 〒188-8511 日本国東京都西東京市田無町六丁目1番12号  
シチズン時計株式会社内

c/o CITIZEN WATCH CO., LTD.  
1-12, Tanashicho 6-chome, Nishitokyo-shi, Tokyo  
188-8511, Japan

## nationality

国籍 日本国 Japan

住所 日本国 Japan

## residence

氏名 Name 安藤 益嗣 ANDOU, Yoshitugu

## Old address

旧あて名 〒188-8511 日本国東京都田無市本町6丁目1番12号  
シチズン時計株式会社田無製造所内

c/o CITIZEN WATCH CO., LTD. Tanashi Factory  
1-12, Honcho 6-chome, Tanashi-shi, Tokyo 188-  
8511, Japan

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## New address

新あて名 〒188-8511 日本国東京都西東京市田無町六丁目1番12号  
 シチズン時計株式会社内  
 c/o CITIZEN WATCH CO., LTD.  
 1-12, Tanashicho 6-chome, Nishitokyo-shi, Tokyo  
 188-8511, Japan

## nationality

国籍 日本国 Japan

住所 日本国 Japan  
 residence

氏名 Name 井上 健 INOUE, Takeshi

## Old address

旧あて名 〒188-8511 日本国東京都田無市本町6丁目1番12号  
 シチズン時計株式会社田無製造所内  
 c/o CITIZEN WATCH CO., LTD. Tanashi Factory  
 1-12, Honcho 6-chome, Tanashi-shi, Tokyo 188-  
 8511, Japan

## New address

新あて名 〒188-8511 日本国東京都西東京市田無町六丁目1番12号  
 シチズン時計株式会社内  
 c/o CITIZEN WATCH CO., LTD.  
 1-12, Tanashicho 6-chome, Nishitokyo-shi, Tokyo  
 188-8511, Japan

## Nationality

国籍 日本国 Japan

住所 日本国 Japan  
 Residence

氏名 Name 濱野 一己 HAMANO, Kazumi

## Old address

旧あて名 〒188-8511 日本国東京都田無市本町6丁目1番12号  
 シチズン時計株式会社田無製造所内  
 c/o CITIZEN WATCH CO., LTD. Tanashi Factory  
 1-12, Honcho 6-chome, Tanashi-shi, Tokyo 188-  
 8511, Japan

## New address

新あて名 〒188-8511 日本国東京都西東京市田無町六丁目1番12号  
 シチズン時計株式会社内  
 c/o CITIZEN WATCH CO., LTD.  
 1-12, Tanashicho 6-chome, Nishitokyo-shi, Tokyo  
 188-8511, Japan

## Nationality

国籍 日本国 Japan

住所 日本国 Japan  
 address

THIS PAGE BLANK (USPTO)

氏名 Name 田野倉 幸夫 TANOKURA, Yukio  
 Old address  
 旧あて名 〒188-8511 日本国東京都田無市本町6丁目1番12号  
 シチズン時計株式会社田無製造所内  
 c/o CITIZEN WATCH CO., LTD. Tanashi Factory  
 1-12, Honcho 6-chome, Tanashi-shi, Tokyo 188-  
 8511, Japan

New address  
 新あて名 〒188-8511 日本国東京都西東京市田無町六丁目1番12号  
 シチズン時計株式会社内  
 c/o CITIZEN WATCH CO., LTD.  
 1-12, Tanashicho 6-chome, Nishitokyo-shi, Tokyo  
 188-8511, Japan

Nationality  
 国籍 日本国 Japan  
 住所 日本国 Japan  
 Residence

氏名 Name 目黒 昭 MEGURO, Akira

Old address  
 旧あて名 〒188-8511 日本国東京都田無市本町6丁目1番12号  
 シチズン時計株式会社田無製造所内  
 c/o CITIZEN WATCH CO., LTD. Tanashi Factory  
 1-12, Honcho 6-chome, Tanashi-shi, Tokyo 188-  
 8511, Japan

New address  
 新あて名 〒188-8511 日本国東京都西東京市田無町六丁目1番12号  
 シチズン時計株式会社内  
 c/o CITIZEN WATCH CO., LTD.  
 1-12, Tanashicho 6-chome, Nishitokyo-shi, Tokyo  
 188-8511, Japan

Nationality  
 国籍 日本国 Japan  
 住所 日本国 Japan  
 Residence

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## 4. 代理 人 Agent

Name

氏名 (8199) 弁理士 鈴木 俊一郎

Address

SUZUKI Shunichiro



あて名 〒141-0031 日本国東京都品川区西五反田七丁目13番6号  
五反田山崎ビル6F 鈴木國際特許事務所  
SUZUKI & ASSOCIATES, Gotanda Yamazaki Bldg.6F.,  
13-6, Nishigotanda 7-chome, Shinagawa-ku, Tokyo  
141-0031, Japan

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PCT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)Date of mailing (day/month/year)  
30 April 2001 (30.04.01)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SUZUKI, Shunichiro  
Suzuki & Associates  
Gotanda Yamazaki Building 6F  
13-6, Nishigotanda 7-chome  
Shinagawa-ku  
Tokyo 141-0031  
JAPONApplicant's or agent's file reference  
SF-697

## IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.  
PCT/JP00/06086International filing date (day/month/year)  
07 September 2000 (07.09.00)

## 1. The following indications appeared on record concerning:

 the applicant     the inventor     the agent     the common representative

Name and Address 1) KUSHIDA, Hachirou 2) HANAI, Kenji 3) ANDOU, Yoshitugu 4) INOUE, Takeshi 5) HAMANO, Kazumi 6) TANOKURA, Yukio 7) MEGURO, Akira Citizen Watch Co., Ltd. Tanashi Factory 1-12, Honcho 6-chome Tanashi-shi Tokyo 188-8511 Japan	State of Nationality JP	State of Residence JP
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

## 2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

 the person     the name     the address     the nationality     the residence

Name and Address 1) KUSHIDA, Hachirou 2) HANAI, Kenji 3) ANDOU, Yoshitugu 4) INOUE, Takeshi 5) HAMANO, Kazumi 6) TANOKURA, Yukio 7) MEGURO, Akira Citizen Watch Co., Ltd. 1-12, Tanashicho 6-chome Nishitokyo-shi Tokyo 188-8511 Japan	State of Nationality JP	State of Residence JP
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

## 3. Further observations, if necessary:

## 4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office <input type="checkbox"/> the International Searching Authority <input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the designated Offices concerned <input type="checkbox"/> the elected Offices concerned <input type="checkbox"/> other:
--	---

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Susumu Kubo Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)Date of mailing (day/month/year)  
30 April 2001 (30.04.01)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SUZUKI, Shunichiro  
Suzuki & Associates  
Gotanda Yamazaki Building 6F  
13-6, Nishigotanda 7-chome  
Shinagawa-ku  
Tokyo 141-0031  
JAPONApplicant's or agent's file reference  
SF-697

## IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.  
PCT/JP00/06086International filing date (day/month/year)  
07 September 2000 (07.09.00)

## 1. The following indications appeared on record concerning:

the applicant  the inventor  the agent  the common representative

## Name and Address

CITIZEN WATCH CO., LTD.  
1-1, Nishishinjuku 2-chome  
Shinjuku-ku  
Tokyo 163-0428  
JapanState of Nationality  
JP State of Residence  
JP

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

## 2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

the person  the name  the address  the nationality  the residence

## Name and Address

CITIZEN WATCH CO., LTD.  
1-12, Tanashicho 6-chome  
Nishitokyo-shi  
Tokyo 188-8511  
JapanState of Nationality  
JP State of Residence  
JP

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

## 3. Further observations, if necessary:

## 4. A copy of this notification has been sent to:

 the receiving Office the designated Offices concerned the International Searching Authority the elected Offices concerned the International Preliminary Examining Authority other:The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Susumu Kubo

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
DOCUMENT TRANSMITTED

Date of mailing (day/month/year) 01 May 2001 (01.05.01)	To:  Commissioner US Department of Commerce United States Patent and Trademark Office, PCT 2011 South Clark Place Room CP2/5C24 Arlington, VA 22202 ETATS-UNIS D'AMERIQUE in its capacity as designated Office
International application No. PCT/JP00/06086	International filing date (day/month/year) 07 September 2000 (07.09.00)
Applicant  CITIZEN WATCH CO., LTD. et al	

The International Bureau transmits herewith the following documents and number thereof:

cop(ies) of priority document(s) (Rule 17.2(a))

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer  Susumu Kubo
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年3月15日 (15.03.2001)

PCT

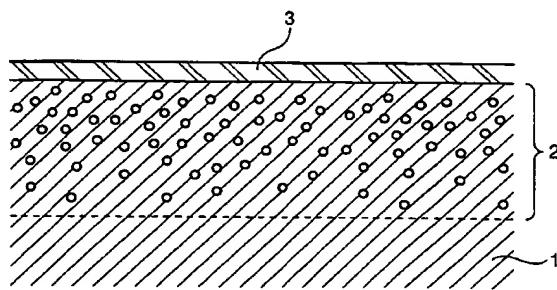
(10) 国際公開番号  
WO 01/18275 A1

(51) 国際特許分類: C23C 8/20, 8/24, A44C 27/00  
(52) 国際出願番号: PCT/JP00/06086  
(53) 国際出願日: 2000年9月7日 (07.09.2000)  
(54) 国際出願の言語: 日本語  
(55) 国際公開の言語: 日本語  
(56) 優先権データ:  
特願平11/252900 1999年9月7日 (07.09.1999) JP  
特願平11/319437 1999年11月10日 (10.11.1999) JP  
特願2000/104454 2000年4月6日 (06.04.2000) JP  
(57) 出願人(米国を除く全ての指定国について): シチズン時計株式会社 (CITIZEN WATCH CO., LTD.) [JP/JP];  
(72) 発明者; および  
(73) 発明者/出願人(米国についてのみ): 串田八郎 (KUSHIDA, Hachiro) [JP/JP], 花井賢司 (HANAI, Kenji) [JP/JP], 安藤益嗣 (ANDOU, Yoshitugu) [JP/JP], 井上 健 (INOUE, Takeshi) [JP/JP], 濱野一己 (HAMANO, Kazumi) [JP/JP], 田野倉幸夫 (TANOKURA, Yukio) [JP/JP], 目黒 昭 (MEGURO, Akira) [JP/JP]; 〒188-8511 東京都田無市本町6丁目1番12号 シチズン時計株式会社 田無製造所内 Tokyo (JP). 池田信二 (IKEDA, Shinji) [JP/JP]; 〒024-0002 岩手県北上市北工業団地2番25号 上尾精密株式会社内 Iwate (JP).

[続葉有]

(54) Title: ORNAMENT AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: 装飾品およびその製造方法



(57) Abstract: An ornament, such as external ornamental parts of a watch, which comprises a substrate comprising stainless steel, titanium or titanium alloy and having a hardened layer comprising a solid solution of at least one type of atom selected from the group consisting of a carbon atom, a nitrogen atom and oxygen atom in the substrate and, formed on the surface of the hardened layer, a hard coating film such as TiC or TiN. The ornament has excellent resistance to scratching without detriment to the corrosion-resistant property of the substrate and can have a variety of colors such as gold, and thus is significantly valuable from an ornamental point of view.

(57) 要約:

本発明に係る時計外装部品等の装飾品は、ステンレス鋼、チタンあるいはチタン合金からなる基体が、炭素原子、窒素原子、及び酸素原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子の固溶された硬化層を有し、その硬化層表面にTiC、TiN等の硬質皮膜を形成してなるものであり、基材の有する耐食性を損なうことなく、優れた耐傷付き性を有し、しかも金色等の様々な色調を有する装飾的価値のあるものである。

WO 01/18275 A1



(74) 代理人: 鈴木俊一郎(SUZUKI, Shunichiro); 〒141-0031  
東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル  
6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (CH, DE, FR, GB, IT).

## 明細書

## 装飾品およびその製造方法

## 技術分野

本発明は、装飾品（部品も含む）およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、主として、表面から任意の深さで固溶原子が固溶された硬化層たとえば浸炭層が形成された基材を有する時計外装部品等の装飾品およびその製造方法、浸炭処理されたステンレス鋼製の時計外装部品、特にガス浸炭処理されたオーステナイト系ステンレス製の腕時計バンド、ベゼル、ケーシング、裏蓋、文字盤等の時計外装部品およびその製造方法、ならびに、いわゆる「ゆず肌」のない滑らかな面ないし鏡面を有する時計外装部品およびその製造方法に関する。

## 背景技術

装飾品、たとえば腕時計のバンド、ベゼル、ケース、裏蓋、中留、文字盤などの時計外装部品（部材）には、ステンレス鋼、チタン、あるいはチタン合金が用いられる。特に、ステンレス鋼としては、耐食性と装飾性に優れるオーステナイト系ステンレス鋼が多用される。

たとえば、オーステナイト系ステンレス鋼であるSUS316系材、あるいはSUS304系材より成る板材に冷間鍛造を施す。さらに、任意に切削加工や孔開け加工を施し、腕時計バンドの駒の形

状に仕上げる。そして、このようにして得られる駒と駒とを連結してバンドを完成させる。

しかしながら、オーステナイト系ステンレス鋼の鏡面は、傷付きやすいため、オーステナイト系ステンレス鋼をそのまま用いた腕時計用バンド、ベゼル、ケーシング、裏蓋、文字盤等の時計外装部品は、その美観が容易に損なわれてしまうという欠点がある。

このような欠点を解決するために、オーステナイト系ステンレス鋼などのステンレス鋼表面を浸炭処理によって硬質化する技術が検討されているが、浸炭処理されたステンレス鋼表面は、炭素原子の浸透により結晶格子に歪みが生じ、粗い面となってしまうため、さらにその浸炭処理されたステンレス鋼表面を研磨することによって鏡面とする技術も試みられている。

たとえば、特開昭54-86441号公報には、オーステナイト系ステンレスとは記載されていないが、低炭素鋼、低合金肌焼鋼などを用いた歯車、ネジ、軸類等の精密微小部品を900℃の温度で固体浸炭処理を施し、その部品の表面をバーレル研磨して簡単に鏡面を得ることができると記載されている。

しかしながら、オーステナイト系ステンレスのように多量のクロムを含有する金属を、700℃以上の高温で浸炭処理すると、そのステンレス鋼表面にクロム炭化物が析出する。その結果、ステンレス鋼自体のクロム含有量が減少し、ステンレス鋼の耐食性が著しく低下する。しかも、このクロム炭化物は粗大化するため、ステンレス鋼の浸炭された領域に高い硬度は得られないという問題がある。

上記のようなクロム炭化物の析出を防止するために、オーステナ

イト系ステンレス鋼に、700℃未満の低温で浸炭処理を施す方法が考えられるが、このような低温で浸炭処理を行なうと、ステンレス鋼表面に炭素原子の浸透を妨げる不動態皮膜ができるため、ステンレス鋼表面を硬質化することができない。

近年、かかるオーステナイト系ステンレス鋼の優れた耐食性を維持したまま、そのステンレス鋼表面を硬質化させる技術が試みられている。たとえば、特開平9-71854号公報、特開平9-268364号公報、および特開平9-302456号公報に開示された技術では、オーステナイト系ステンレス鋼に、フッ素系ガス雰囲気下で300～500℃というような低温でフッ化処理を施し、上記不動態皮膜を炭素原子の浸透が容易なフッ化皮膜に変化させる。その後、浸炭性ガス雰囲気下で400～500℃というような低温でオーステナイト系ステンレス鋼にガス浸炭処理を施し、さらに酸洗処理または機械的研磨（たとえばソフトblast、バーレル研磨、バフ研磨など）を施す。

このようにして得られた装飾品、たとえば腕時計のバンドは、耐食性を維持したまま、基材のオーステナイト系ステンレス鋼表面から5～50μmの深さで硬質な硬化層、すなわち浸炭層が形成される。よって、その基材表面は美しい鏡面を呈すると共に、その鏡面の表面硬度はビッカース硬度（HV）で500～700という、表面硬化処理が施されていないステンレス鋼では得られない高い硬度を有する。

このようにオーステナイト系ステンレス鋼表面が硬質化された装飾品（装身具を含む）は、傷付きにくいため、長い間にわたり美観

を維持できるという利点がある。

しかしながら、上記のように表面が硬質化されたステンレス鋼を基材とする装飾品であっても、銳利で大きな外力が負荷されると傷付くことがあった。

したがって、従来の装飾品よりも高い表面硬度すなわち優れた耐傷付き性を有する、ステンレス鋼を基材とする装飾品、およびその製造方法の出現が望まれている。

一方、腕時計の外装部品やブレスレットなどの装飾品においては、装身具として、他の装飾品と同じく装飾的な価値を求められる。そのために、このような装身具の表面には、しばしば装飾的な被膜が形成される。このような装飾的な被膜としては、湿式メッキ法によって形成される金合金被膜などが広く使われる。

しかしながら、これらの金合金被膜は軟らかく、傷付きやすい。したがって、硬質化された装身具の基材表面を、このような軟らかい金合金被膜で被覆しても、金合金被膜に傷が付くため、装飾品としての美観を損ねてしまう。このような装身具では、上記の基材表面を硬質化したという利点が生かされないという問題がある。

したがって、金合金被膜それ自体は、軟らかくても、金合金被膜の表面から測定した表面硬度が硬い、すなわち耐傷付き性に優れる装飾品、およびその製造方法の出現が望まれている。

また、特開平9-71854号公報、特開平9-268364号公報および特開平9-302456号公報に記載されている技術では、オーステナイト系ステンレス鋼を低温で浸炭処理するため、ステンレス鋼のクロム炭化物の析出・粗大化は生じないが、主として

ステンレス鋼中のFeとCが共存する層、おそらくは $Fe_2O_3$ などの鉄の酸化物を含む「黒皮」が、浸炭された層の最外表面に形成される。これらの公報に記載されている技術では、酸洗処理または機械的研磨により黒皮を除去する。

しかしながら、上記の低温下においてガス浸炭処理されたステンレス鋼の時計外装部品に、バレル研磨やバフ研磨などの機械的研磨を施すのみでは、その表面に形成された黒皮を完全に除去して、時計外装部品の表面を鏡面にすることはできない。なぜならば、ほとんどの時計外装部品は、装飾的な美観を得るために、複雑な形状を成しており、孔の内壁、あるいは凹部の内壁や底面などの研磨できない箇所が存在するからである。また、複数の部品を連結して成る時計外装部品においては、該部品と他の部品が相対する面も研磨が困難である。たとえば多数の駒を連結部品で連結して成る腕時計バンドにおいて、互いに隣接する駒と駒の隙間が少ないと、研磨が困難であるからである。

また、酸洗処理のみでも、時計外装部品の表面を鏡面とすることはできない。上記公報に記載されている酸洗処理は、強酸溶液によって黒皮に含まれる鉄を溶解させ、時計外装部品の表面から黒皮を剥離させる。しかしながら、ステンレス鋼自体にも鉄が含まれているので、この強酸溶液により、浸炭処理された層の表面が侵される。その結果、浸炭処理された層の酸洗処理後の表面は、粗面化され、鏡面にはならない。

さらに、ステンレス鋼製の時計外装部品の表面に必要とされる仕上げは、鏡面ばかりではない。装飾的な美観を得るために、様々な

機械的な仕上げ加工が要求される。たとえば多数の平行な筋目を彫り込むヘアーラインや、多数の微細な凹部を刻むホーニングなどの仕上げが要求される。

しかしながら、浸炭処理されたステンレス鋼の表面は、硬質であるが故に、上記のような機械的な仕上げ加工が困難であるという問題がある。

したがって、オーステナイト系ステンレス鋼等のステンレス鋼が本来有する優れた耐食性を損なうことなく、耐傷付き性に優れ、かつ表面が鏡面を呈するステンレス鋼製の時計外装部品、およびオーステナイト系ステンレス等のステンレス鋼が本来有する優れた耐食性を損なうことなく、耐傷付き性に優れ、かつ表面にヘアーライン加工、ホーニング加工などの機械的な仕上げ加工が施されているステンレス鋼製の時計外装部品、ならびにそれらの製造方法の出現が望まれている。

また、上記のように400～500℃というような低温でガス浸炭処理された時計外装部品たとえば駒の表面は、研磨したにもかかわらず、時計外装に必要とされる美しい鏡面とはならず、微細な凹凸が存在する「ゆず肌」として観察される。

これは、ガス浸炭処理によって、ステンレス鋼の表面の金属結晶粒内へ、該結晶粒界よりも多くの炭素が固溶されることに原因がある。すなわち、炭素が粒状に形成された金属結晶粒内に浸透すると、金属結晶粒が肥大化し、外方に向けて膨出するため、結晶粒と結晶粒界との間に段差が生じる。ステンレス鋼の表面から見れば、結晶粒は結晶粒界より高くなる。

かかる結晶粒と結晶粒界との段差は、ガス浸炭処理後の一連の処理、すなわち酸洗処理や機械的な研磨を経ても無くならない。その結果、結晶粒がステンレス鋼の表面から浮き出て視認されやすく、浮き出た多くの結晶粒がステンレス鋼表面の微細な凹凸、すなわち「ゆず肌」として観察されるのである。

かかる「ゆず肌」は、ステンレス鋼に限らず、チタン、チタン合金などの時計外装に用いられる金属を、その金属の再結晶温度近傍未満の温度で表面硬化処理たとえば浸炭処理したときに共通して発生する現象である。具体的には、再結晶温度を少し超えた温度未満で表面硬化処理をしたときに発生する現象である。

また、かかる「ゆず肌」は、炭素を固溶原子とした浸炭処理に限らず、窒素や酸素を固溶原子とし、用いた金属の再結晶温度近傍未満の温度で表面硬化処理したときにも共通して発生する現象である。

したがって、時計外装に用いられる金属を、その金属の再結晶温度近傍未満の温度で表面硬化処理しても、「ゆず肌」のない滑らかな面ないし鏡面を有する、外観に優れた時計外装部品およびその製造方法の出現が望まれている。

本発明の目的は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、表面から任意の深さで硬化層たとえば浸炭層が形成された基材の表面に、従来の装飾品よりも高い表面硬度を付与した装飾品すなわち耐傷付き性に優れる装飾品、特に時計外装部品を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、上記硬化層が形成された基材からな

る装飾品の表面に、表面硬度を低下させることなく、すなわち耐傷付き性を損なうことなく、金色等の様々な色調を付与した装飾品、特に時計外装部品を提供することにある。

さらに、本発明の上記以外の目的は、上記のような装飾品の製造方法を提供することにある。

また、本発明の上記以外の目的は、オーステナイト系ステンレス鋼等のステンレス鋼が本来有する優れた耐食性を損なうことなく、耐傷付き性に優れ、かつ表面が鏡面を呈するステンレス鋼製の時計外装部品、およびオーステナイト系ステンレス鋼等のステンレス鋼が本来有する優れた耐食性を損なうことなく、耐傷付き性に優れ、かつ表面にヘアーライン加工、ホーニング加工などの機械的な仕上げ加工が施されたステンレス鋼製の時計外装部品、ならびにそれらの製造方法を提供することにある。

さらに、本発明の上記以外の目的は、時計外装に用いられる金属を、その金属の再結晶温度近傍未満の温度で表面硬化処理しても、「ゆず肌」のない滑らかな面ないし鏡面を有する、外観に優れた時計外装部品およびその製造方法を提供することにある。

## 発明の開示

本発明に係る装飾品は、

表面から任意の深さで固溶原子が固溶された硬化層が形成された基材を有する装飾品であって、

基材の硬化層表面の上に、硬質被膜が形成されてなることを特徴としている。

前記固溶原子は、通常、炭素原子、窒素原子および酸素原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子である。

前記基材は、ステンレス鋼、チタンあるいはチタン合金からなることが望ましい。

前記硬質被膜は、前記基材表面の色調とは異なる色調を呈する被膜であってもよい。

前記硬質被膜の表面硬度は、前記基材の表面硬度より大きい。

前記硬質被膜は、周期律表の4a、5a、6a族元素の窒化物、炭化物、酸化物、窒炭化物あるいは窒炭酸化物からなることが望ましい。

前記硬質被膜としては、炭素硬質被膜が好ましい。

前記炭素硬質被膜と前記基材の硬化層表面との間に中間層が形成されていてもよい。

前記中間層としては、前記基材の硬化層表面に形成されるTi、あるいはCrからなる下層と、該下層の表面に形成されるSi、あるいはGeからなる上層とからなっている中間層が好ましい。

本発明に係る装飾品は、少なくとも2種類の硬質被膜が、前記基材の硬化層表面に形成されていてもよいし、また、少なくとも2種類の硬質被膜が、前記基材の硬化層表面に積層されていてもよい。

また、本発明に係る装飾品は、前記硬質被膜が、前記基材の硬化層表面の一部分に形成されていてもよい。

本発明に係る装飾品は、前記硬質被膜の上に、さらに金合金被膜が形成されていてもよい。

前記金合金被膜としては、Al、Si、V、Cr、Ti、Fe、

C o、N i、C u、Z n、G e、Y、Z r、N b、M o、R u、R h、P d、A g、C d、I n、S n、H f、T a、W、I r および P t から選ばれた少なくとも 1 つの金属と金との合金からなる被膜が望ましい。

前記装飾品としては、たとえば時計外装部品が挙げられる。

本発明に係る装飾品の製造方法は、

表面から任意の深さで固溶原子が固溶された硬化層が形成されたステンレス鋼からなる基材表面の上に、硬質被膜を形成することを特徴としている。

本発明に係る装飾品の製造方法により得られる装飾品としては、上記のような、本発明に係る装飾品、たとえば腕時計バンド等の時計外装部品が挙げられる。

本発明に係る時計外装部品は、

ステンレス鋼からなり、その表面に炭素が固溶された浸炭層が形成された時計外装部品（すなわち、表面に浸炭層が形成されているステンレス鋼を基材とする時計外装部品）であって、

該浸炭層の表面に、ビッカース硬さ（H V）が 500 以上の研磨面が形成されてなることを特徴としている。

前記研磨面は鏡面を呈していることが好ましい。

また、本発明に係る時計外装部品は、

ステンレス鋼からなり、その表面に炭素が固溶された浸炭層が形成された時計外装部品であって、

該浸炭層の表面に、機械的仕上げ加工面が形成されてなることを

特徴としている。

前記機械的仕上げ加工面のピッカース硬さ (H V) は 500 以上であることが好ましい。前記の時計外装部品は、時計外装部品の表面に機械的仕上げ加工面を形成し、次いで、浸炭処理を施して得られる。

本発明に係る腕時計バンドは、

互いに連結された、ステンレス鋼からなる複数の駒を含む腕時計バンドであって、

該駒の表面に炭素が固溶された浸炭層が形成され、

該浸炭層の表面に、ピッカース硬度 (H V) が 500 以上の研磨面が形成されてなることを特徴としている。

前記研磨面が鏡面を呈していることが好ましい。

また、本発明に係る腕時計バンドは、

互いに連結された、ステンレス鋼からなる複数の駒を含む腕時計バンドであって、

該駒の表面に炭素が固溶された浸炭層が形成され、

該浸炭層の表面に、機械的仕上げ加工面が形成されてなることを特徴としている。

これらの腕時計バンドは、駒と駒とを互いに連結するステンレス鋼からなる連結部品を含み、該連結部品の表面の少なくとも一部に、炭素が固溶された浸炭層が形成されていてもよい。

本発明に係る腕時計バンドとしては、駒と駒とを互いに連結部品で連結した後、該駒および該連結部品に浸炭処理を施し、次いで、該駒の表面を研磨して得られる腕時計バンドが好ましい。

本発明に係る腕時計バンドは、浸炭層が形成されていない連結部品をさらに含んでいてもよい。

本発明に係る腕時計バンドの製造方法は、

複数個のステンレス鋼製の駒を複数個のステンレス鋼製の連結部品で連結した後、該駒および該連結部品に、フッ素系ガス雰囲気下に400～500℃でフッ化処理を施し、

次いで、一酸化炭素を含む浸炭性ガス雰囲気下に400～500℃でガス浸炭処理を施し、

次いで、酸洗処理を施した後、水洗処理を施し、

次いで、該駒の表面をバレル研磨することを特徴としている。

前記フッ化処理の前に、前記連結部品で連結された駒表面に機械的仕上げ加工を施すことにより、機械的仕上げ加工表面を有する腕時計バンドを得ることができる。

また、本発明に係る腕時計バンドの他の製造方法は、

複数個のステンレス鋼製の駒と複数個のステンレス鋼製の連結部品に、フッ素系ガス雰囲気下に250～600℃でフッ化処理を施し、

次いで、一酸化炭素を含む浸炭性ガス雰囲気下に400～500℃でガス浸炭処理を施し、

次いで、酸洗処理を施した後、水洗処理を施し、

次いで、該駒の表面をバレル研磨し、

次いで、該駒を該連結部品で連結することを特徴としている。

前記フッ化処理の前に、前記の複数個の駒表面に機械的仕上げ加工を施すことにより、機械的仕上げ加工表面を有する腕時計バンド

を得ることができる。

本発明に係る腕時計バンド以外の時計外装品の製造方法は、複数個のステンレス鋼製の駒を複数個のステンレス鋼製の連結部品で連結した腕時計バンド以外のステンレス鋼製の時計外装部品の母材に、フッ素系ガス雰囲気下に250～600℃でフッ化処理を施し、

次いで、一酸化炭素を含む浸炭性ガス雰囲気下に400～500℃でガス浸炭処理を施し、

次いで、酸洗処理を施した後、水洗処理を施し、

次いで、該母材表面をバレル研磨することを特徴としている。

前記フッ化処理の前に、前記母材に機械的仕上げ加工を施すことにより、機械的仕上げ加工表面を有する時計外装部品を得ることができる。

本発明に係る腕時計バンドとしては、上記のような、本発明に係る腕時計バンドの製造方法により調製される腕時計バンドが好ましい。

また、本発明に係る腕時計バンド以外の時計外装部品としては、上記のような、本発明に係る腕時計バンド以外の時計外装部品の製造方法により調製される腕時計バンド以外の時計外装部品が好ましい。

本発明で用いられるステンレス鋼としては、オーステナイト系ステンレス鋼が好ましい。

本発明に係る他の時計外装部品は、

金属からなる時計外装部品であって、

該金属表面に、金属結晶粒が纖維状に変形された纖維組織を含む変形層が形成され、少なくとも該変形層に固溶原子を固溶させた硬化層が形成されていることを特徴としている。

前記変形層は、金属の少なくとも表面に物理的な外力が負荷されて形成されている。本発明においては、前記変形層は、金属の表面をほぼ一方向に延ばす物理的な外力が負荷されて形成されていることが好ましい。

前記変形層は、金属の表面から $2 \sim 100 \mu\text{m}$ の深さにわたって形成されていることが好ましい。

また、前記硬化層は、変形層の表面から $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の深さにわたって形成されていることが好ましい。

前記固溶原子は、炭素原子、窒素原子および酸素原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子である。

前記硬化層の鏡面の表面硬度が、ビッカース硬度（HV）で500以上であることが好ましい。

また、本発明に係る他の時計外装部品の製造方法は、

ステンレス鋼からなる時計外装部品の製造方法であって、

該ステンレス鋼の表面に物理的な外力を負荷して、少なくともステンレス鋼表面に金属結晶粒が纖維状に変形された纖維組織を含む変形層を形成し、

次いで、該変形層の表面に固溶原子を固溶させる硬化処理を施して硬化層を形成することを特徴としている。

前記変形層は、ステンレス鋼の表面に、ステンレス鋼の表面をほ

ぼ一方向に延ばす物理的な外力を負荷して形成することが好ましい。

前記変形層は、ステンレス鋼の表面に、ステンレス鋼の表面をぼ一方向に延ばす物理的な外力を負荷する、研磨加工または研削加工の少なくとも1つを施すことによって形成する。

より具体的には、

ステンレス鋼の表面に、切削加工または研削加工の少なくとも1つを施すことにより所望の形状の面を形成し、

次いで、該形状の面に研磨加工を施すことによって前記変形層を形成するか、あるいは、

ステンレス鋼の表面に研削加工を施すことにより、所望の形状の面を形成するとともに前記変形層を形成する。

前記所望の形状の面は、ほぼ平らに加工された面であってもよいし、また、曲面であってもよい。

前記変形層は、ステンレス鋼の表面から2～100μmの深さにわたって形成することが好ましい。

前記硬化層は、前記変形層の表面から5～50μmの深さにわたって形成することが好ましい。

前記固溶原子は、炭素原子、窒素原子および酸素原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子である。

前記硬化層の鏡面の表面硬度は、ビッカース硬度(HV)で500以上であることが好ましい。

前記変形層は、通常、変形量の多い鍛造加工により形成された時計外装部品用母材のステンレス鋼の表面に形成される。

前記硬化処理は、通常、ステンレス鋼の再結晶温度近傍未満の温度で行なわれる。硬化処理を再結晶温度以上の温度で行なってもよいが、この温度条件では、ゆず肌が発生することはないので、前記変形層を形成する必要はない。

本発明で用いられるステンレス鋼としては、オーステナイト系ステンレス鋼が好ましい。

なお、本明細書中の「時計外装部品」としては、腕時計バンド、ベゼル、ケーシング、裏蓋、中留、文字盤などが挙げられる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例A1におけるバンドの駒の構造を示す模式図である。図2は、本発明の実施例A2におけるバンドの駒の構造を示す模式図である。図3は、本発明の実施例A3におけるバンドの駒の構造を示す模式図である。図4は、本発明の実施例A3におけるバンドの駒の構造を示す模式図である。図5は、本発明の実施例A4におけるバンドの駒の表面処理工程を示す模式図である。図6は、本発明の実施例A4におけるバンドの駒の表面処理工程を示す模式図である。図7は、本発明の実施例A4におけるバンドの駒の構造を示す模式図である。図8は、本発明の実施例A5におけるバンドの駒の構造を示す模式図である。図9は、本発明の実施例A6におけるバンドの駒の表面処理工程を示す模式図である。図10は、本発明の実施例A6におけるバンドの駒の構造を示す模式図である。図11は、本発明の実施例A7におけるバンドの駒の表面処理工程を示す模式図である。図12は、本発明の実施例A7にお

けるバンドの駒の表面処理工程を示す模式図である。図13は、本発明の実施例A7におけるバンドの駒の構造を示す模式図である。図14は、本発明の実施例A8におけるバンドの駒の表面処理工程を示す模式図である。図15は、本発明の実施例A8におけるバンドの駒の表面処理工程を示す模式図である。図16は、本発明の実施例A8におけるバンドの駒の構造を示す模式図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

まず、本発明に係る装飾品およびその製造方法について説明する。

本発明に係る装飾品は、固溶原子が固溶された硬化層が形成された基材と、その硬化層表面の上に形成された硬質被膜と、必要に応じてさらに硬質被膜の上に形成される金合金被膜とからなる。

#### 基材

本発明で用いられる装飾品用の基材としては、具体的には、ステンレス鋼、チタン金属、チタン合金などが挙げられる。

ステンレス鋼としては、特にオーステナイト系ステンレス鋼が好ましく用いられる。

また、チタン金属とは、純チタンを主体とする金属材料を意味し、JIS規格で定義されているチタン第1種、チタン第2種、チタン第3種などをいう。

そして、チタン合金とは、純チタンを主体とする金属にアルミニウム、バナジウム、鉄などを添加した金属材料を意味し、JIS規格で定義されているチタン60種、チタン60E種などをいう。こ

の他にも、各種チタン合金および各種チタン基の金属間化合物が、チタン合金材料に含まれる。

本発明においては、上記のような金属ないし合金からなる基材の表面に固溶原子を固溶させて硬化層が形成される。

固溶原子としては、炭素原子、窒素原子および酸素原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子が用いられる。

ステンレス鋼、たとえばオーステナイト系ステンレス鋼に炭素原子を固溶させる。あるいは、ステンレス鋼に窒素原子と酸素原子を固溶させる。

チタンあるいはチタン合金に窒素原子と酸素原子を固溶させてもよい。また、チタンあるいはチタン合金に炭素原子を固溶させてもよい。

硬化層は、基材の表面から5～50μmの深さにわたって形成することが好ましい。

硬化層の鏡面の表面硬度は、ビックカース硬度(HV；50g荷重)で500以上であることが好ましい。

本発明において、たとえばチタン金属を含まないオーステナイト系ステンレス鋼からなる基材に、硬化層として浸炭層を形成する場合、以下のような工程を経ることが好ましい。

#### (1) フッ化処理

浸炭層を形成する前に、フッ素系ガス雰囲気下に100～500℃、好ましくは150～300℃で、基材にフッ化処理を施すことが好ましい。

このオーステナイト系ステンレス鋼は、たとえばFe-Cr-N

i-Mo系ステンレス、Fe-Cr-Mn系ステンレスなどが挙げられる。本発明で用いられるオーステナイト系ステンレスとしては、浸炭硬化層深さおよび価格の面からは、Ni含有量が出来るだけ小さい安定型のステンレスが望ましい。耐食性の面からは、Ni含有量が多く、しかも、有価元素であるMoを1.5~4重量%程度含有するステンレスが望ましい。また、最も好適なオーステナイト系ステンレスとしては、クロム含有量が15~25重量%で、常温で加工してもオーステナイト相の安定な安定型ステンレスに、Moを1.5~4重量%添加したものが挙げられる。

上記のフッ化処理に際して用いられるフッ素系ガスとしては、具体的には、NF<sub>3</sub>、CF<sub>4</sub>、SF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、BF<sub>3</sub>、CHF<sub>3</sub>、HF、SF<sub>6</sub>、WF<sub>6</sub>、SiF<sub>4</sub>、ClF<sub>3</sub>などのフッ素化合物ガスが挙げられる。これらのフッ素化合物ガスは、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。また、これらのガス以外に、分子内にフッ素を含む他のフッ素化合物ガスも上記フッ素系ガスとして用いることができる。さらにまた、このようなフッ素化合物ガスを熱分解装置で熱分解させて生成させたF<sub>2</sub>ガス、あるいは予め調製したF<sub>2</sub>ガスも上記フッ素系ガスとして用いることができる。このようなフッ素化合物ガスとF<sub>2</sub>ガスとは、任意に混合して用いられる。

上記フッ素化合物ガス、F<sub>2</sub>ガス等のフッ素系ガスは、それぞれ1種単独で用いることもできるが、通常は、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガスで希釈されて使用される。このような希釈されたガスにおけるフッ素系ガス自身の濃度は、通常10,000~10

0, 000容量ppm、好ましくは20, 000~70, 000容量ppm、さらに好ましくは30, 000~50, 000容量ppmである。

本発明で最も好ましく用いられるフッ素系ガスは、NF<sub>3</sub>である。NF<sub>3</sub>は、常温でガス状であり、化学的安定性が高く、取り扱いが容易である。このNF<sub>3</sub>ガスは、通常、窒素ガスと組み合わせて上記の濃度範囲内で用いられる。

本発明におけるフッ化処理は、たとえば所定の形状に加工した基材を、上記濃度のフッ素系ガス雰囲気下に、100~500℃の温度で行なわれる。フッ化処理時間は、処理物の種類・大きさ等により異なるが、通常は、十数分から数時間である。

このようなフッ化処理を行なうことにより、基材表面に、炭素原子の浸透性が良好なフッ化被膜を形成することができる。よって、次に行なわれる硬化処理としてのガス浸炭処理により、ステンレス鋼表面から内部に炭素原子が浸透拡散し、浸炭硬化層を容易に形成することができる。

## (2) ガス浸炭処理

上記のフッ化処理が施された基材に、一酸化炭素を含む浸炭性ガス雰囲気下に、400~500℃、好ましくは400~480℃でガス浸炭処理を施す。

この浸炭処理の際に用いられる浸炭性ガスとしては、炭素源ガスとして一酸化炭素を用い、通常、この一酸化炭素と水素、二酸化炭素、窒素の混合ガスの形で用いられる。

本発明では、ガス浸炭処理温度を400~500℃という低温に

することにより、浸炭硬化層中に $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 等の結晶質のクロム炭化物が析出せず、オーステナイト系ステンレス鋼中のクロム原子が消費されないため、浸炭硬化層の優れた耐食性を維持することができる。また、浸炭処理温度が低温であるため、この浸炭処理により、 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$ 、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 等の結晶質のクロム炭化物の粗大化も起こらず、しかも、ステンレス鋼内部の軟化による強度低下も少ない。

このようなガス浸炭処理法によれば、オーステナイト系ステンレス鋼からなる基材の表面に浸炭硬化層（炭素の拡散浸透層）が均一に形成される。しかも、上記ガス浸炭処理により結晶質のクロム炭化物が生成せず、基材（母材とも言う）中のクロム原子を消費しないことから、浸炭硬化層は、オーステナイト系ステンレス鋼が本来有している優れた耐食性と同程度の耐食性を保持する。

ガス浸炭処理後の基材の表面には、主としてステンレス鋼中のFeとCが共存する層、おそらくは $\text{Fe}_2\text{O}_3$ などの鉄の酸化物を含む「黒皮」が形成される。

### （3）酸洗処理

次いで、上記のガス浸炭処理が施された装飾品用基材たとえば時計外装部品用母材に、酸洗処理を施す。具体的には、時計外装部品用母材を酸性溶液に浸漬する。

この酸洗処理で用いられる酸性溶液としては、特に限定されるものではなく、たとえばフッ酸、硝酸、塩酸、硫酸、フッ化アンモニウムなどが用いられる。これらの酸は、単独で用いることができるが、フッ化アンモニウムと硝酸との混合液、硝酸とフッ酸との混合

液、硝酸と塩酸との混合液、硫酸と硝酸との混合液として用いることもできる。

これらの酸性溶液の濃度は、適宜決定されるが、たとえば硝酸と塩酸との混合液では、硝酸濃度が15～40重量%程度、塩酸濃度が5～20重量%程度であることが好ましい。また、硝酸溶液の濃度は10～30重量%程度が好ましい。

また、これらの酸性溶液は、常温で用いることができるし、高温で用いることもできる。

さらに、酸洗処理として、硝酸、硫酸等の電解溶液を使用して電解処理を行なってもよい。

酸性溶液への浸漬時間は、酸性溶液の種類にもよるが、通常は約15～90分程度である。

この酸洗処理により、時計外装部品用母材の表面に形成された浸炭処理に起因する黒皮に含まれている鉄が酸化溶解し、黒皮が除去されるが、この酸洗処理のみでは、黒皮を完全に除去することはできない。しかも、ガス浸炭処理により形成された浸炭硬化層の表面は、酸性溶液への浸漬により鉄が溶解し、粗面化される。

#### （4）水洗処理

次いで、上記酸洗処理後、装飾品用基材たとえば時計外装部品用母材に水洗処理を施す。

この水洗処理により、時計外装部品用母材から剥離しかかっている黒皮を洗い流すとともに、時計外装部品用母材に付着している酸性溶液を完全に洗い流し、酸性溶液による浸炭硬化層の粗面化がさらに進行しないようにする。上記の酸洗処理および水洗処理によ

り、時計外装部品用母材の表面に形成された黒皮を完全に除去することはできない。

#### (5) 研磨処理

次いで、水洗処理された装飾品用基材たとえば時計外装部品用母材の表面をバレル研磨する。

具体的には、時計外装部品用母材をバレル研磨装置のバレル槽の内部に設置し、研磨媒体として好ましくはクルミのチップとアルミニウム系研磨材をバレル槽内に入れる。そして、約10時間かけてバレル研磨を行ない、浸炭硬化層の最表面に形成された粗い面と、残っている黒皮を研磨する。

上記の酸洗処理、水洗処理およびバレル研磨を併用することにより、時計外装部品用母材の表面に形成された黒皮を完全に除去することができる。この時計外装部品用母材が複雑な形状を成していても、この黒皮を完全に除去することができる。また、このバレル研磨により、時計外装部品用母材の表面を鏡面とすることができます。

なお、バレル研磨に代えてバフ研磨を行なうと、時計外装部品用母材の表面に形成された黒皮を完全に除去することは非常に困難である。

かかるバレル研磨後の浸炭層の表面硬度（HV）は、50g荷重で500以上あれば、時計外装部品等の装飾品の硬さとしては充分である。好ましくは50g荷重で600以上あればよい。

本発明においては、バレル研磨した時計外装部品用基材等の装飾品用基材の表面を、さらにバフ研磨してもよい。

かかるバフ研磨後の浸炭層の表面硬度（HV）は、50g荷重で

500以上あれば、時計外装部品等の装飾品の硬さとしては充分である。好ましくは50g荷重で600以上あればよい。

#### 硬質被膜

本発明に係る装飾品を構成する硬質被膜としては、周期律表の4a、5a、6a族元素の窒化物、炭化物、酸化物、窒炭化物あるいは窒炭酸化物からなる被膜が望ましい。中でも、特に炭素硬質被膜が好ましい。

この炭素硬質被膜と上記基材の硬化層表面との間に、中間層を形成することができる。

このような中間層としては、基材の硬化層表面に形成されるTi、あるいはCrからなる下層と、この下層の表面に形成されるSi、あるいはGeからなる上層とからなっている中間層が好ましい。

本発明に係る装飾品は、少なくとも2種類の硬質被膜が、基材の硬化層表面に形成されていてもよいし、また、積層されていてもよい。

また、本発明に係る装飾品は、硬質被膜が、基材の硬化層表面の一部分に形成されていてもよい。

本発明に係る装飾品を構成する硬質被膜は、上記基材表面の色調とは異なる色調を呈する被膜であってもよい。

硬質被膜の表面硬度は、通常、上記基材の表面硬度より大きい。上記のような硬質被膜の具体的な形成方法、および炭素硬質被膜と基材の硬化層表面との間に設けられる中間層の具体的な形成方法は、後述の実施例Aにおいて説明する。

### 金合金被膜

本発明に係る装飾品は、前記硬質被膜の上に、さらに金合金被膜が形成されていてもよい。

このような金合金被膜としては、具体的には、Al、Si、V、Cr、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Hf、Ta、W、IrおよびPtから選ばれた少なくとも1つの金属と金との合金からなる被膜が望ましい。

上記のような金合金被膜の具体的な形成方法は、後述の実施例Aにおいて説明する。

次に、本発明に係る時計外装部品およびその製造方法について具体的に説明する。

本発明に係る時計外装部品には、複数個のステンレス鋼製の駒を複数個のステンレス鋼製の連結部品で連結してなる腕時計バンドと、腕時計バンド以外の時計外装部品とに大別される。

前者の腕時計バンドを構成する駒および連結部品の少なくとも駒は、浸炭処理、特に好ましくはガス浸炭処理が施され、表面に浸炭硬化層が形成されている。

また、後者の腕時計バンド以外の時計外装部品も、浸炭処理、特に好ましくはガス浸炭処理が施され、表面に浸炭硬化層が形成されている。

上記の複数の駒を複数の連結部品で連結してなる腕時計バンドの製造の際に、駒だけでなく連結部品（連結ピン、長さ調整用ピン

等) も浸炭処理されるため、連結部品の表面から数十 $\mu\text{m}$ の深さの領域に硬質な浸炭層が形成される。その結果、連結部品の硬度が高くなり、バンドの長手方向に沿ってバンドが引っ張られても、連結ピンや長さ調整用ピンが曲がったり、折れたりしにくくなる。したがって、腕時計のバンドに過大な外力が負荷されようとも、バンドの駒が不用意に外れる危険が少なく、多数の駒を連結したバンドの強度が高い。

なお、浸炭硬化層の形成により、長さ調整用ピンの弾力が変化する場合があるが、その場合、長さ調整用ピンが抜けにくくなったり、逆に抜けやすくなったりすることがある。このような場合、バレル研磨処理工程、さらにはバフ研磨処理工程を経た後、浸炭処理された長さ調整用ピンを、浸炭処理されていない長さ調整用ピンに交換することが好ましい。

上記の「前者の腕時計バンドを構成する駒および連結部品の少なくとも駒は、浸炭処理、特に好ましくはガス浸炭処理が施され、表面に浸炭硬化層が形成されている。」の「少なくとも駒は、」とは、バレル研磨処理工程、さらにはバフ研磨処理を工程を経た後、浸炭処理された長さ調整用ピンが浸炭処理されていない長さ調整用ピンに交換されることがあることを指している。

本発明に係る、複数個のステンレス鋼製の駒を複数個のステンレス鋼製の連結部品で連結してなる腕時計バンドは、複数個の駒を複数個の連結部品で連結した後または前に、浸炭処理、特に好ましくはガス浸炭処理が駒と連結部品に施されている。

上記腕時計バンドおよび腕時計バンドの構成物品（駒、連結部

品) の材料として使用されるステンレス鋼としては、特にオーステナイト系ステンレス鋼が好ましい。本発明で用いられるステンレス鋼は、チタン金属を含まない。

上記オーステナイト系ステンレス鋼は、常温で 60 重量% 以上がオーステナイト相を有するステンレスであり、たとえば Fe-Cr-Ni-Mo 系ステンレス、 Fe-Cr-Mn 系ステンレスなどが挙げられる。本発明で用いられるオーステナイト系ステンレスとしては、浸炭硬化層深さおよび価格の面からは、 Ni 含有量が出来るだけ小さい安定型のステンレスが望ましいが、耐食性の面からは、 Ni 含有量が多く、しかも、有価元素である Mo を 1.5 ~ 4 重量% 程度含有するステンレスが望ましい。また、最も好適なオーステナイト系ステンレスとしては、クロム含有量が 15 ~ 25 重量% で、常温で加工してもオーステナイト相の安定な安定型ステンレスに、 Mo を 1.5 ~ 4 重量% 添加したものが挙げられる。

#### 機械的仕上げ加工

本発明においては、多数の平行な筋目を彫り込むヘアーライン加工、多数の凹部を刻むホーニング加工等の機械的仕上げ加工表面を有する時計外装部品を得るために、フッ化処理の前に、連結部品で連結された駒表面、連結前の駒、または装身具母材の表面に、機械的仕上げ加工を施すことができる。

ガス浸炭処理により、連結部品で連結された駒表面、連結前の駒、または装身具母材の表面に形成された浸炭硬化層は非常に硬いため、機械的な仕上げ加工をすることは非常に困難である。また、機械的仕上げ加工は、フッ化処理前に行なうのが作業上都合がよ

い。したがって、機械的仕上げ加工は、フッ化処理前に行なわれる。

この機械的仕上げ加工により、駒、または腕時計用バンド以外の時計外装部品用母材の表面に刻まれるヘアーライン、ホーニングの凹部等の深さは、当然のことながら、後述するバレル研磨、さらにはバフ研磨を行なった後でも、ヘアーライン、ホーニングの模様が現れるような深さにする。この機械的仕上げ加工時におけるヘアーライン、ホーニングの凹部等の深さは、特に限定されないが、通常、約  $5 \sim 7 \mu\text{m}$  程度である。また、バレル研磨、さらにはバフ研磨を行なった後のヘアーライン、ホーニングの凹部等の深さは、通常、 $1 \sim 2 \mu\text{m}$  程度である。

また、本発明においては、上記の機械的な加工仕上げを、後述するバレル研磨、さらにはバフ研磨によって鏡面とした研磨面に施すこともできる。浸炭層は、その表面から内部に向かうにつれ、固溶される炭素の濃度が低下し、硬度も低くなる。故に、バレル研磨、さらにはバフ研磨により、非常に硬い浸炭硬化層の表面から  $1 \sim 2 \mu\text{m}$  程度の領域を除去することによって、浸炭層の表面硬度がやや低下する。かかる研磨面に機械的仕上げ加工を施すこともできる。

なお、連結部品で連結された駒表面、連結前の駒、または腕時計バンド以外の時計外装部品母材の表面を鏡面にする場合には、このような機械的仕上げ加工は行なわない。

また、鏡面と機械的仕上げ加工が施された面双方を共存させるためには、従来法に則ればよい。たとえば、鏡面としたい部分に予めマスキングを施し、機械的仕上げ加工後にマスキングを除去すれ

ば、マスキングされていなかった部分にのみ機械的仕上げ加工が施され、マスキングされていた部分は鏡面を呈する。

なお、かかる機械的仕上げ加工後の浸炭層の表面硬度（H V）は、50 g 荷重で 500 以上あれば、時計外装部品の硬さとしては充分である。好ましくは 50 g 荷重で 600 以上あればよい。

#### フッ化処理

本発明に係る、複数個のステンレス鋼製の駒を複数個のステンレス鋼製の連結部品で連結してなる腕時計バンドは、複数個のステンレス鋼製の駒を複数個のステンレス鋼製の連結部品で連結する前または連結した後に、該駒および該連結部品に、フッ素系ガス雰囲気下に 250～600℃、好ましくは 300～500℃でフッ化処理を施す。

また、上記のような駒を連結部品で連結してなる腕時計バンド以外の時計外装部品は、その時計外装部品の母材（時計外装部品用母材）に、フッ素系ガス雰囲気下に 250～600℃、好ましくは 300～500℃でフッ化処理を施す。

このフッ化処理には、フッ素系ガスが用いられる。

ここで用いられるフッ素系ガスの具体例、好ましいフッ素系ガスの具体例、ならびにフッ素系ガスの使用濃度および使用方法は、本発明に係る装飾品およびその製造方法において前記したフッ素系ガスの具体例、好ましいフッ素系ガスの具体例、フッ素系ガスの使用濃度および使用方法と同じである。

本発明におけるフッ化処理は、たとえば所定の形状に加工した、腕時計バンド用のステンレス鋼製の駒および連結部品、または腕時

計用ベゼル、ケーシング、裏蓋、文字盤などをフッ化処理用の炉内に入れ、上記濃度のフッ素系ガス雰囲気下に、250～600℃の温度で行なわれる。フッ化処理時間は、処理物の種類・大きさ等により異なるが、通常は、十数分から数十分である。

このようなフッ化処理を行なうことにより、処理物表面に形成されたCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む不動態皮膜がフッ化皮膜に変化する。このフッ化皮膜は、炭素原子の浸透性が良好であるので、次に行なわれるガス浸炭処理により、ステンレス鋼表面から内部に炭素原子が浸透拡散し、浸炭硬化層を容易に形成することができる。

#### ガス浸炭処理

上記のフッ化処理が施された駒、連結部品、または腕時計外装部品用母材に、一酸化炭素を含む浸炭性ガス雰囲気下に400～500℃、好ましくは400～480℃でガス浸炭処理を施す。

この浸炭処理の際に用いられる浸炭性ガスとしては、炭素源ガスとして一酸化炭素を用い、通常、この一酸化炭素と水素、二酸化炭素、窒素の混合ガスの形で用いられる。

この浸炭性ガスの浸炭能力（カーボンポテンシャル：Pc値）は、通常、ガス雰囲気中のCOおよびCO<sub>2</sub>の分圧値P<sub>CO</sub>、P<sub>CO<sub>2</sub></sub>を用いて次式で示される。

$$Pc = (P_{CO})^2 / P_{CO_2}$$

このPc値が大きくなると、浸炭能力が大きくなり、ステンレス鋼たとえばオーステナイト系ステンレス鋼の表面炭素濃度が高くなつて表面硬度が高くなるが、ガス浸炭処理用炉内のすすの発生が多くなる。ただし、このPc値をある一定の限界点以上に設定しても、

形成される浸炭硬化層の表面硬度には限界がある。一方、このPc値が小さくなると、浸炭能力が小さくなり、オーステナイト系ステンレス鋼の表面炭素濃度が低くなつて表面硬度が低くなる。

本発明では、ガス浸炭処理温度を400～500℃という低温にすることにより、浸炭硬化層中に $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 等の結晶質のクロム炭化物が析出せず、オーステナイト系ステンレス鋼中のクロム原子が消費されないため、浸炭硬化層の優れた耐食性を維持することができる。また、浸炭処理温度が低温であるため、この浸炭処理によりクロム炭化物の粗大化も起こらず、しかも、ステンレス鋼内部の軟化による強度低下も少ない。

このようなガス浸炭処理法によれば、オーステナイト系ステンレス鋼からなる駒およびその連結部品、またはオーステナイト系ステンレス鋼からなる時計外装部品用母材の表面に浸炭硬化層（炭素の拡散浸透層）が均一に形成される。

これらの浸炭硬化層には、 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$ 、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 等の結晶質のクロム炭化物は生成されておらず、透過型電子顕微鏡での観察によれば、粒径0.1μm以下の超微細な金属炭化物が認められるのみである。この超微細な金属炭化物は、透過型電子顕微鏡のスペクトル分析によれば、母材と同一の化学組成を有しており、結晶質のクロム炭化物ではない。これらの浸炭硬化層は、炭素原子が母材の金属格子中に侵入固溶クロム炭化物を形成せず、母材と同様のオーステナイト相から形成されている。この多量の炭素原子の侵入固溶により、浸炭硬化層は大きな格子歪みを起こしている。上記の超微細な金属炭化物と格子歪みとの複合効果により、浸炭硬化層の硬

度の向上を実現し、ピッカース硬度 (H V) 700～1050という高硬度を得ることができる。しかも、上記ガス浸炭処理により結晶質のクロム炭化物が生成せず、母材中のクロム原子を消費しないことから、浸炭硬化層は、オーステナイト系ステンレス鋼が本来有している優れた耐食性と同程度の耐食性を保持している。

ガス浸炭処理後の駒、その連結部品、または時計外装部品用母材の表面には、極薄い黒皮が形成されている。

#### 酸洗処理

上記のガス浸炭処理が施された駒、その連結部品、または時計外装部品用母材に、本発明に係る装飾品およびその製造方法において上述した酸性処理と同様の酸洗処理を施す。具体的には、駒、その連結部品、または時計外装部品用母材を酸性溶液に浸漬する。

この酸洗処理により、駒、その連結部品、または時計外装部品用母材の表面に形成された浸炭処理に起因する黒皮に含まれている鉄が酸化溶解し、黒皮が除去されるが、この酸洗処理のみでは、黒皮を完全に除去することはできない。しかも、駒等の表面、すなわちガス浸炭処理により形成された浸炭硬化層の表面は、酸性溶液への浸漬により鉄が溶解し、粗面化される。

#### 水洗処理

上記酸洗処理後、駒、その連結部品、または時計外装部品用母材に水洗処理を施す。

この水洗処理により、駒、その連結部品、または時計外装部品用母材から剥離しかかっている黒皮を洗い流すとともに、駒、その連結部品、または時計外装部品用母材に付着している酸性溶液を完全

に洗い流し、酸性溶液による浸炭硬化層の粗面化がさらに進行しないようとする。上記の酸洗処理および水洗処理により、駒、その連結部品、または時計外装部品用母材の表面に形成された黒皮を完全に除去することはできない。

#### バレル研磨

水洗処理された、駒、その連結部品、または時計外装部品用母材の表面をバレル研磨する。

具体的には、駒を連結部品で連結して得られた腕時計用バンド、連結されていない駒、連結部品、または時計外装部品用母材をバレル研磨装置のバレル槽の内部に設置し、研磨媒体として好ましくはクルミのチップとアルミナ系研磨材をバレル槽内に入れる。そして、約10時間かけてバレル研磨を行ない、駒の浸炭硬化層の最表面に形成された粗い面と、残っている黒皮を研磨する。

上記の酸洗処理、水洗処理およびバレル研磨を併用することにより、連結された駒、連結されていない駒、駒の連結に使用が予定されている連結部品、または時計外装部品用母材の表面に形成された黒皮を完全に除去することができる。この時計外装部品用母材が複雑な形状を成していても、この黒皮を完全に除去することができる。また、このバレル研磨により、ヘアーライン加工等の機械的仕上げ加工が施されていない、連結された駒、連結されていない駒、駒の連結に使用が予定されている連結部品、または時計外装部品用母材の表面を鏡面とすることができます。

なお、バレル研磨に代えてバフ研磨を行なうと、連結された駒、連結されていない駒、駒の連結に使用が予定されている連結部品、

または時計外装部品用母材の表面に形成された黒皮を完全に除去することは非常に困難である。

なお、かかるバレル研磨後の浸炭層の表面硬度（H V）は、50 g 荷重で500以上あれば、時計外装部品の硬さとしては充分である。好ましくは50 g 荷重で600以上あればよい。

#### バフ研磨

バレル研磨した駒、連結されている駒、または時計外装部品用母材の表面を、さらにバフ研磨してもよい。

なお、かかるバフ研磨後の浸炭層の表面硬度（H V）は、50 g 荷重で500以上あれば、時計外装部品の硬さとしては充分である。好ましくは50 g 荷重で600以上あればよい。

#### 複数の駒の連結

連結されていない駒は、連結部品で連結し、腕時計バンドを完成させる。

次に、本発明に係る他の時計外装部品およびその製造方法について具体的に説明する。

まず、本発明に係る他の時計外装部品について説明する。

#### 他の時計外装部品

本発明に係る他の時計外装部品は、金属からなり、この金属表面に、金属結晶粒が纖維状に変形された纖維組織を含む変形層が形成され、少なくともこの変形層に固溶原子を固溶させた硬化層が形成されている。

時計外装部品を形成する金属としては、具体的には、ステンレス

鋼、チタン金属、チタン合金などが挙げられる。中でも、ステンレス鋼、特にオーステナイト系ステンレス鋼が好ましく用いられる。

上記変形層は、金属表面に、金属結晶粒が繊維状に変形された繊維組織を含む層であり、金属結晶粒が繊維状に変形された繊維組織を形成するには、金属の少なくとも表面に物理的な外力を負荷する必要がある。変形層は、金属の表面をほぼ一方向に延ばす物理的な外力が負荷されて形成されていることが好ましい。

金属表面に上記のような物理的な外力を負荷する手段としては、研磨加工、研削加工が挙げられる。

研磨加工としては、具体的には、従来公知のバフ研磨、バニッシング加工が挙げられる。

本発明においては、金属表面にバニッシング加工を施した後に、バフ研磨を施すことができるし、また、バフ研磨あるいはバニッシング加工を金属表面に施す前に、金属表面にバレル研磨を施すことができる。また、バフ研磨あるいはバニッシング加工を金属表面に施す前に、金属表面に研削加工あるいは切削加工を施すことができる。

変形層は、金属の表面から2～100μmの深さにわたって形成されていることが好ましい。

本発明においては、上記のような変形層の表面に固溶原子を固溶させて硬化層が形成されているので、硬化層形成後も金属結晶粒が繊維状になっている。その結果、結晶粒と結晶粒界との間に段差が生じることはないので、ゆず肌を肉眼で観察することはできない。したがって、滑らかな面ないし鏡面を有する時計外装部品を得るこ

とができる。この滑らかな面ないし鏡面は、平面であってもよいし、曲面であってもよい。

また、上記硬化層は、変形層の表面から  $5 \sim 50 \mu\text{m}$  の深さにわたって形成されていることが好ましい。

上記固溶原子は、炭素原子、窒素原子および酸素原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子である。

硬化層の鏡面の表面硬度は、ビッカース硬度 (HV) で 500 以上であることが好ましい。

#### 他の時計外装部品の製造方法

##### 〔変形層の形成〕

上記のような、本発明に係る他の時計外装部品は、ステンレス鋼の表面に物理的な外力を負荷して、少なくともステンレス鋼表面に金属結晶粒が繊維状に変形された繊維組織を含む変形層を形成する。

この変形層は、ステンレス鋼の表面に、ステンレス鋼の表面をほぼ一方向に延ばす物理的な外力を負荷して形成することが好ましい。

金属表面に上記のような物理的な外力を負荷する手段としては、研磨加工、研削加工が挙げられる。

研磨加工としては、具体的には、従来公知のバフ研磨、バニッシング加工が挙げられる。

このバニッシング加工では、回転車の外周面の上に時計外装部品母材の上面が外方に向くように固定し、次いで、この回転車を回転させて時計外装部品用母材の上面にダイヤモンドあるいは超硬の工

具（たとえばタンクスチン、カーバイド）を押し当てて時計外装部品用母材の上面を研磨する。

本発明においては、金属表面にバニッシング加工を施した後に、バフ研磨を施すことができるし、また、バフ研磨あるいはバニッシング加工を金属表面に施す前に、金属表面にバレル研磨を施すことができる。また、バフ研磨あるいはバニッシング加工を金属表面に施す前に、金属表面に研削加工あるいは切削加工を施すことができる。

この研削加工では、回転する砥石車に時計外装部品用母材の上面を押し当てて、砥石車の砥粒によって時計外装部品用母材の上面を研削する。本発明では、研削力を低下させて切削加工を行なう。研削力を低下させる手段としては、たとえば砥石車の砥粒を滑らかなものにしたり、砥粒の数を減らしたり、あるいは研削剤を少なくするなどの方法がある。

本発明においては、ステンレス鋼の表面に、切削加工または研削加工の少なくとも1つを施すことにより所望の形状の面を形成し、次いで、この形状の面に研磨加工を施すことによって上記変形層を形成することができるし、また、ステンレス鋼の表面に研削加工を施すことにより、所望の形状の面を形成するとともに上記変形層を形成することもできる。

上記所望の形状の面は、ほぼ平らに加工された面であってもよいし、また、曲面であってもよい。

物理的な外力を負荷する個々の手段を好ましい順に挙げると、バニッシング加工、バフ研磨、次いで、研削加工、切削加工という順

になる。

本発明においては、研削加工とバフ研磨の併用が特に好ましい。変形層は、ステンレス鋼の表面から $2\sim100\mu\text{m}$ の深さにわたって形成することが好ましい。

本発明においては、上記のような変形層は、通常、変形量の多い鍛造加工（冷間鍛造加工、熱間鍛造加工）により形成された時計外装部品用母材のステンレス鋼表面に形成される。

#### 〔硬化層の形成〕

次いで、上記のようにして形成した変形層の表面に固溶原子を固溶させる硬化処理を施して硬化層を形成する。

上記固溶原子としては、炭素原子、窒素原子および酸素原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子が用いられる。たとえばオーステナイト系ステンレス鋼に炭素原子を固溶させたり、あるいは、チタンあるいはチタン合金に窒素原子と酸素原子を固溶させたりする。また、チタンあるいはチタン合金に炭素原子を固溶させたりする。

硬化層は、変形層の表面から $5\sim50\mu\text{m}$ の深さにわたって形成することが好ましい。

硬化層の鏡面の表面硬度は、ビッカース硬度（HV）で500以上であることが好ましい。

本発明において、上記硬化層の形成を、たとえばチタン金属を含まないオーステナイト系ステンレス鋼からなる時計外装部品用母材に、上記のようにして得られた変形層の表面に硬化層として浸炭層を形成する場合、以下のような工程を経て時計外装部品を製造する

ことが好ましい。

すなわち、この場合、浸炭層を形成する前に、表面に変形層が形成された時計外装部品用母材に、フッ素系ガス雰囲気下に100～500℃、好ましくは150～300℃でフッ化処理を施すことが好ましい。

このオーステナイト系ステンレス鋼は、たとえばFe-Cr-Ni-Mo系ステンレス、Fe-Cr-Mn系ステンレスなどが挙げられる。本発明で用いられるオーステナイト系ステンレスとしては、浸炭硬化層深さおよび価格の面からは、Ni含有量が出来るだけ小さい安定型のステンレスが望ましいが、耐食性の面からは、Ni含有量が多く、しかも、有価元素であるMoを1.5～4重量%程度含有するステンレスが望ましい。また、最も好適なオーステナイト系ステンレスとしては、クロム含有量が15～25重量%で、常温で加工してもオーステナイト相の安定な安定型ステンレスに、Moを1.5～4重量%添加したものが挙げられる。

上記のフッ化処理に際して用いられるフッ素系ガスの具体例、好ましいフッ素系ガスの具体例、ならびにフッ素系ガスの使用濃度および使用方法は、本発明に係る装飾品およびその製造方法において前記したフッ素系ガスの具体例、好ましいフッ素系ガスの具体例、フッ素系ガスの使用濃度および使用方法と同じである。

本発明におけるフッ化処理は、たとえば所定の形状に加工した、腕時計バンド用のステンレス鋼製の駒、または腕時計用ベゼル、ケーシング、裏蓋、文字盤などをフッ化処理用の炉内に入れ、上記濃度のフッ素系ガス雰囲気下に、100～500℃の温度で行なわれ

る。フッ化処理時間は、処理物の種類・大きさ等により異なるが、通常は、十数分から数時間である。

このようなフッ化処理を行なうことにより、変形層表面に、炭素原子の浸透性が良好なフッ化被膜を形成することができるので、次に行なわれる硬化処理としてのガス浸炭処理により、ステンレス鋼表面から内部に炭素原子が浸透拡散し、浸炭硬化層を容易に形成することができる。

上記のフッ化処理が施された時計外装部品用母材に、本発明に係る時計外装部品（腕時計バンドを含む）およびその製造方法において上述したガス浸炭処理、すなわち、一酸化炭素を含む浸炭性ガス雰囲気下に、400～500℃、好ましくは400～480℃でガス浸炭処理を施す。

本発明では、ガス浸炭処理温度を400～500℃という低温にすることにより、浸炭硬化層中に $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 等の結晶質のクロム炭化物が析出せず、オーステナイト系ステンレス鋼中のクロム原子が消費されないため、浸炭硬化層の優れた耐食性を維持することができる。また、浸炭処理温度が低温であるため、この浸炭処理によりクロム炭化物の粗大化も起こらず、しかも、ステンレス鋼内部の軟化による強度低下も少ない。

このようなガス浸炭処理法によれば、オーステナイト系ステンレス鋼からなる時計外装部品用母材の表面に浸炭硬化層（炭素の拡散浸透層）が均一に形成される。

これらの浸炭硬化層には、 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$ 、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 等の結晶質のクロム炭化物は生成されておらず、透過型電子顕微鏡での

観察によれば、粒径 0.1  $\mu\text{m}$  以下の超微細な金属炭化物が認められるのみである。この超微細な金属炭化物は、透過型電子顕微鏡のスペクトル分析によれば、母材と同一の化学組成を有しており、結晶質のクロム炭化物ではない。これらの浸炭硬化層は、炭素原子が母材の金属格子中に侵入固溶クロム炭化物を形成せず、母材と同様のオーステナイト相から形成されている。この多量の炭素原子の侵入固溶により、浸炭硬化層は大きな格子歪みを起こしている。上記の超微細な金属炭化物と格子歪みとの複合効果により、浸炭硬化層の硬度の向上を実現し、ビッカース硬度 (H V) 700 ~ 1050 という高硬度を得ることができる。しかも、上記ガス浸炭処理により結晶質のクロム炭化物が生成せず、母材中のクロム原子を消費しないことから、浸炭硬化層は、オーステナイト系ステンレス鋼が本来有している優れた耐食性と同程度の耐食性を保持している。

ガス浸炭処理後の時計外装部品用母材の表面には、極薄い黒皮が形成されている。

次いで、上記のガス浸炭処理が施された時計外装部品用母材に、本発明に係る装飾品およびその製造方法で上述した酸性処理と同じ酸洗処理を施す。

この酸洗処理により、時計外装部品用母材の表面に形成された浸炭処理に起因する黒皮に含まれている鉄が酸化溶解し、黒皮が除去されるが、この酸洗処理のみでは、黒皮を完全に除去することはできない。しかも、ガス浸炭処理により形成された浸炭硬化層の表面は、酸性溶液への浸漬により鉄が溶解し、粗面化される。

次いで、上記酸洗処理後、時計外装部品用母材に水洗処理を施

す。

この水洗処理により、時計外装部品用母材から剥離しかかっている黒皮を洗い流すとともに、時計外装部品用母材に付着している酸性溶液を完全に洗い流し、酸性溶液による浸炭硬化層の粗面化がさらに進行しないようにする。上記の酸洗処理および水洗処理により、時計外装部品用母材の表面に形成された黒皮を完全に除去することはできない。

次いで、水洗処理された時計外装部品用母材の表面をバレル研磨する。

具体的には、時計外装部品用母材をバレル研磨装置のバレル槽の内部に設置し、研磨媒体として好ましくはクルミのチップとアルミニウム系研磨材をバレル槽内に入れる。そして、約10時間かけてバレル研磨を行ない、浸炭硬化層の最表面に形成された粗い面と、残っている黒皮を研磨する。

上記の酸洗処理、水洗処理およびバレル研磨を併用することにより、時計外装部品用母材の表面に形成された黒皮を完全に除去することができる。この時計外装部品用母材が複雑な形状を成していても、この黒皮を完全に除去することができる。また、このバレル研磨により、時計外装部品用母材の表面を鏡面とすることができます。

なお、バレル研磨に代えてバフ研磨を行なうと、時計外装部品用母材の表面に形成された黒皮を完全に除去することは非常に困難である。

かかるバレル研磨後の浸炭層の表面硬度（HV）は、50g荷重で500以上あれば、時計外装部品の硬さとしては充分である。好

ましくは 50 g 荷重で 600 以上あればよい。

本発明においては、バレル研磨した時計外装部品用母材の表面を、さらにバフ研磨してもよい。

かかるバフ研磨後の浸炭層の表面硬度 (H V) は、50 g 荷重で 500 以上あれば、時計外装部品の硬さとしては充分である。好ましくは 50 g 荷重で 600 以上あればよい。

### 発明の効果

本発明に係る装飾品は、基材の表面から任意の深さで固溶原子が固溶された硬化層表面に、さらに硬質被膜が形成されているので、より高い表面硬度を有し、耐傷付き性に優れている。

また、本発明に係る装飾品は、上記の硬質被膜表面の全面または部分的に金合金被膜を形成することができるので、表面硬度を低下させることなく、金色をはじめ、様々な色調を付与することができ、装飾的価値を高めることができる。

本発明に係る装飾品の製造方法によれば、上記のような、本発明に係る装飾品たとえば時計外装部品を生産性よく製造することができる。

また、本発明によれば、ステンレス鋼、特にオーステナイト系ステンレス鋼が本来有する優れた耐食性を損なうことなく、耐傷付き性に優れ、かつ表面が鏡面を呈するオーステナイト系ステンレス鋼製の時計外装部品（腕時計バンドを含む）、およびステンレス鋼、特にオーステナイト系ステンレスが本来有する優れた耐食性を損な

うことなく、耐傷付き性に優れ、かつ表面にヘアーライン加工、ホーニング加工などの機械的仕上げ加工が施されたオーステナイト系ステンレス製の時計外装部品（腕時計バンドを含む）、ならびにこれらの時計外装部品の製造方法を提供することができる。

本発明に係る他の時計外装部品は、時計外装部品用母材の金属表面に、金属結晶粒が纖維状に変形された纖維組織を含む変形層が形成された後に、少なくとも変形層に固溶原子を固溶させた硬化層が形成されているので、「ゆず肌」のない滑らかな面ないし鏡面を有し、外観に優れている。

本発明に係る他の時計外装部品の製造方法によれば、上記の外観に優れた、本発明に係る他の時計外装部品を提供することができる。

### 実施例

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

#### [本発明に係る装飾品およびその製造方法に関する実施例]

##### 実施例 A 1

オーステナイト系ステンレス鋼であるSUS316系材から成る母材に、熱間鍛造、冷間鍛造、切削加工、孔開け加工などを施し、腕時計のバンドの駒を作製した。

次いで、各駒に穿設されたピン孔に連結部品を挿入し、複数の駒と駒とを互いに回動可能に連結し、かかる駒の表面をバフ研磨など

で研磨して鏡面に仕上げ、腕時計のバンドを完成した。

なお、この多数の駒を連結して成る腕時計のバンドの幾つかの駒は、携帯者の手首の太さに合わせてバンドの長さを調整できるよう、隣接する駒から取り外し可能な駒、いわゆる長さ調整用駒である。長さ調整用駒以外の駒は、隣接する駒から容易に分離できないように連結される駒である。

また、連結部品として、長さ調整用駒に用いられる連結部品（長さ調整用ピン）と、その他の駒に用いられる連結部品（連結ピンと割パイプ、ローレットピン）を使用した。

次いで、この腕時計のバンドを、金属製のマッフル炉内に装入した後、480℃まで昇温した。次いで、フッ素系ガス（5容量%のNF<sub>2</sub>と95容量%のN<sub>2</sub>との混合ガス）をマッフル炉内に15分間吹き込み、フッ化処理を行なった。

次いで、フッ素系ガスを排出した後、浸炭性ガス（10容量%のCOと、20容量%のH<sub>2</sub>と、1容量%のCO<sub>2</sub>と、69容量%のN<sub>2</sub>との混合ガス）を吹き込み、480℃で12時間保持して浸炭処理を行なった後、バンドをマッフル炉より取り出した。

取り出した浸炭処理後のバンドの表面に黒皮が形成されていた。

次いで、このバンドを、フッ化アンモニウム3～5容量%と硝酸2～3容量%を含む酸性水溶液に20分間浸漬した。

この酸洗処理により、バンドの駒表面に形成されていた黒皮中に含まれている鉄が酸化溶解し、黒皮の大部分は除去されていた。また、互いに隣接する駒と駒における相対する面や、ピン孔の内壁、さらに駒と駒とを連結する連結部品である、連結ピン、割パイプ、

長さ調整用ピンにも、黒皮は観察されなかった。

しかしながら、バンドの駒の表面、すなわち、浸炭処理により形成された浸炭層の表面は、酸性水溶液への浸漬により鉄が溶解し、粗い面となっていた。

次いで、酸洗処理されたバンドを水洗した。

次いで、水洗したバンドをバレル研磨装置のバレル槽の内部に設置し、研磨媒体として、くるみのチップとアルミナ系研磨剤をバレル槽内に入れた。そして、約10時間かけてバレル研磨を行ない、駒の浸炭層の最表面に形成された粗い面を研磨した。これにより、浸炭層の表面から1～2μmの深さの領域が除去され、駒の表面、すなわち浸炭層の最表面が鏡面となった。

以上の工程により、得られた鏡面を呈する腕時計バンドは、耐傷付き性に優れ、SUS316系材が本来有している優れた耐食性と同等の耐食性を保持していた。浸炭層の表面硬度(HV)は、50g荷重で700に達した。

このように、予め多数の駒をまとめてバンドの形態にしてから、フッ化処理、ガス浸炭処理、酸洗処理、水洗処理およびバレル研磨処理を行なうので、これらの処理工程における駒の取り扱いが容易で生産性に優れる。処理作業にかかる人手と時間が削減され、処理コストを安価にすることができます。

また、連結部品も浸炭処理されるため、連結部品の表面から数十μmの深さの領域に硬質な浸炭層が形成された。その結果、連結部品の硬度が高くなり、バンドの長手方向に沿ってバンドが引っ張られても、連結ピンや長さ調整用ピンが曲がったり、折れたりしにく

くなった。

しかしながら、連結ピンや長さ調整用ピンなどの連結部品は、各駒に穿設されたピン孔内に留まっているので、酸洗処理や研磨処理を施しても、連結部品に形成された黒皮は除去しにくい。酸洗処理や研磨処理の後、なお連結部品に黒皮が残存するときは、黒皮が残存する連結部品を新しい連結部品と交換すればよい。このような交換を行なうと、連結部品のみ浸炭層が形成されていないバンドが得られる。

特に、連結部品のうち、長さ調整用ピンに黒皮が残存すると、このピンが駒より抜けにくくなり、携帯者の手首の太さに合わせてバンドの長さを調整することが困難になる。この場合、連結部品のうち、長さ調整用の連結部品のみを新しい部品と交換すればよい。このような交換を行なうと、長さ調整用の連結部品のみ浸炭層が形成されていないバンドが得られる。

次に、各駒の浸炭層の上に、金色色調の硬質被膜を形成する。

図1に示す通り、バンドの駒1の表面に形成された浸炭層2の上に、乾式メッキ法の1つであるイオンプレティーニング法によって、金色の硬質被膜として窒化チタンから成るTiN被膜3が形成される。

TiN被膜3の形成方法を説明する。

まず、浸炭層2が形成されたバンドをイソプロピルアルコール等の有機溶剤で洗浄し、イオンプレティーニング装置内に配置した。イオンプレティーニング装置は、一般に使用されているものでかまわないの、その説明は図面を含めて省略する。

次いで、装置内を  $1.0 \times 10^{-5}$  Torr まで排気した後、不活性ガスとしてアルゴンガスを  $3.0 \times 10^{-3}$  Torr まで導入した。

次に、装置内部に備えられた熱電子フィラメントとプラズマ電極を駆動させて、アルゴンのプラズマを形成した。同時にバンドに -50 V の電位を印加して、10 分間ボンバードクリーニングを行なった。

次に、アルゴンガスの導入を止めた後、装置内に窒素ガスを  $2.0 \times 10^{-3}$  Torr まで導入した。

そして、装置内部の備えられた電子銃でプラズマを発生させた後、チタンを 10 分間蒸発させて、バンドの表面全体、すなわち駒 1 の浸炭層 2 の上に TiN 被膜 3 を  $0.5 \mu\text{m}$  の膜厚で形成した。

このようにして得られたバンドは、TiN 被膜 3 が金と同じような光学的特性を備えるが故に、均一な金色色調を呈していた。これにより、バンドの装飾的な価値をさらに高めることができた。

また、この TiN 被膜 3 で被覆された駒 1 の表面硬度 (H V) は、50 g 荷重で 800 に達した。TiN 被膜 3 で被覆された駒 1 は、優れた耐摩耗性、耐食性、耐擦傷性を備えていた。

このように、浸炭層 2 より硬質な TiN 被膜 3 を形成することにより、表面硬化処理（浸炭処理）を施した駒 1 が、さらに傷付きにくくなった。

なお、乾式メッキ法としては、上記したイオンプレティーニング法に限らず、スパッタリング法や真空蒸着法などの公知の手段を用いることができる。

また、乾式メッキ法で形成される金色の硬質被膜として、周期律表の4a、5a、6a族元素（Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W）の窒化物、炭化物、酸化物、窒炭化物または窒炭酸化物からなる被膜を採用することができる。

周期律表の4a、5a、6a族元素をMで表わし、Mの窒化物をMN<sub>x</sub>で表わしたとき、窒化度を示すxの値が1より小さくなるにしたがって、前記Mの窒化物MN<sub>x</sub>の被膜の色調は金色から淡黄色に近づく。また、窒化度を示すxの値が1より大きくなるにしたがって、被膜の金色は、赤味を帯びてくる。また、窒化度を示すxの値が、0.9～1.1の範囲であれば、金、あるいは金合金の色調に近い金色を窒化物MN<sub>x</sub>の被膜上形成することができる。特に、窒化度を示すxの値が、x=1のとき、Mの窒化物MN<sub>x</sub>の被膜は、充分な硬度を備える硬質被膜であると同時に、金、あるいは金合金の色調に最も近い金色を呈する。

周期律表の4a、5a、6a族元素Mの炭化物、酸化物、窒炭化物、窒炭酸化物についても、それらの炭化度、酸化度、窒化度を所定の範囲に制御することにより、それらの被膜に金、あるいは金合金の色調に最も近い金色を付与することができる。

特に、TiN被膜とZrN被膜は、充分な硬度を備える硬質被膜であると同時に、金、あるいは金合金の色調に最も近い金色を呈するので好ましい。

また、Mの窒化物MN<sub>x</sub>の膜厚が薄いと、被膜に有効な耐摩耗性、耐食性、耐擦傷性を得ることができない。逆に、被膜の膜厚が厚いと、被膜の形成時間が長くなつて、被膜のコストが高くなる。

よって、Mの窒化物MN<sub>x</sub>の被膜の膜厚は、好ましくは0.1～1.0μmの範囲、さらに好ましくは0.2～5μmの範囲に制御される。

### 実施例A 2

実施例A 1と同じ方法によって浸炭層が形成された駒の上に、実施例A 1とは異なる色調の硬質被膜を形成する。

図2に示すように、バンドの駒1の表面に形成された浸炭層2の上に、乾式メッキ法によって、白色色調の硬質被膜として炭化チタンから成るTiC被膜4が形成される。

乾式メッキ法の1つであるイオンプレティーニング法を用いて、エチレンガス雰囲気中でチタンを蒸発させ、バンドの駒1の表面にTiC被膜4を形成した。その他の被膜形成条件は、実施例A 1に準じた。

このようにして得られたバンドは、TiC被膜4の形成により、均一な白色色調を呈していた。これにより、バンドの装飾的な価値をさらに高めることができた。

また、TiC被膜4で被覆された駒1の表面硬度(HV)は、50g荷重で800に達した。TiC被膜4を被覆した駒1は、優れた耐摩耗性、耐食性、耐擦傷性を備えていた。

このように、浸炭層2より硬質なTiC被膜4を形成することにより、表面硬化処理(浸炭処理)を施した駒1が、さらに傷付きにくくなった。

### 実施例 A 3

実施例 A 1 と同じ方法によって浸炭層が形成された駒の上に、黒色色調の硬質被膜として炭素硬質被膜を形成する。炭素硬質被膜は、ダイヤモンドに似た優れた特性を備えることから、ダイヤモンド・ライク・カーボン (DLC) として、広く知られている。

図 3 に示すように、バンドの駒 1 の表面に形成された浸炭層 2 の上に、乾式メッキ法によって黒色の炭素硬質被膜 5 が形成される。

炭素硬質被膜 5 の形成方法は、たとえば以下の通りである。

まず、浸炭層 2 が形成されたバンドをイソプロピルアルコール等の有機溶剤で洗浄し、真空装置内に配置した。そして、高周波プラズマ CVD 法を用いて、以下の条件にしたがって、浸炭層 2 の上に炭素硬質被膜 5 を  $2 \mu\text{m}$  の膜厚で形成した。

#### 〔形成条件〕

ガス種 : メタンガス

成膜圧力 : 0.1 Torr

高周波電力 : 300 ワット

成膜速度 : 每分  $0.1 \mu\text{m}$

このようにして、炭素硬質被膜 5 が浸炭層 2 の上に密着良く形成された。

上記のようにして得られたバンドは、炭素硬質被膜 5 の形成により均一な黒色色調を呈していた。これにより、バンドの装飾的な価値をさらに高めることができた。

また、この炭素硬質被膜 5 で被覆された駒 1 の表面硬度 (HV) は、3000 から 5000 に達した。このように、浸炭層 2 より硬

質な炭素硬質被膜 5 を形成することにより、表面硬化処理（浸炭処理）を施した駒 1 が、さらに傷付きにくくなつた。

炭素硬質被膜 5 の膜厚は、好ましくは  $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$  の範囲、さらに好ましくは  $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$  の範囲に制御される。

また、炭素硬質被膜 4 を形成するには、R F P - C V D 法の他に、D C プラズマ C V D 法や E C R 法などの様々気相成膜法を用いることができる。また、イオンビーム法、スパッタリング法、あるいはイオンプレティーニング法などの物理蒸着法を採用してもよい。

また、図 4 に示すように、浸炭層 2 と炭素硬質被膜 5 との間に中間層被膜 6 を形成すると、炭素硬質被膜 5 が駒 1 の表面にさらに強く密着するので好ましい。

中間層被膜 6 の形成方法は、たとえば以下の通りである。

乾式メッキ法、たとえばスパッタリング法により、T i 被膜 6 a を浸炭層 2 の上に  $0.1 \mu\text{m}$  の膜厚で形成した。さらに、スパッタリング法により、S i 被膜 6 b を T i 被膜 6 a の上に  $0.3 \mu\text{m}$  の膜厚で形成した。

その後、たとえば、高周波プラズマ C V D 法を用いて、前述の条件にしたがつて、炭素硬質被膜 5 を S i 被膜 6 b の上に  $2 \mu\text{m}$  の膜厚で形成すればよい。

上記の T i 被膜 6 a は、クロム (C r) 被膜に代えることができる。また、上記の S i 被膜 6 b は、ゲルマニウム (G e) 被膜に代えることができる。

中間層（被膜）としては、このような積層被膜の他、I V a 族、あるいはV a 族金属の炭化物の単層であつてもよい。特に、過剰な

炭素を含有する炭化チタンの被膜は、炭素硬質被膜との密着強度が高いので好ましい。

#### 実施例 A 4

実施例 A 1 と同じ方法によって浸炭層が形成された駒の表面の一部分に、金色色調の硬質被膜が形成される。

図 7 に示す通り、バンドの駒 1 の表面の一部分に、乾式メッキ法の 1 つであるイオンプレティーニング法によって、金色色調の硬質被膜として窒化チタンから成る TiN 被膜 7 が形成される。

以下、金色の TiN 被膜 7 の部分的形成方法について説明する。

まず、図 5 に示すように、浸炭層 2 が形成された駒 1 それぞれの表面の所望の部分に、エポキシ系樹脂から成る有機マスク剤、あるいはマスキングインクを印刷して、マスキング層 8 を形成した。

次に、マスキング層 8 を形成したバンドの駒 1 をイソプロピルアルコール等の有機溶剤で洗浄し、イオンプレティーニング装置内に配置した。

なお、イオンプレティーニング装置は、一般に使用されているものでかまわないので、その説明は図面を含めて省略する。

次いで、装置内を  $1.0 \times 10^{-5}$  Torr まで排気した後、不活性ガスであるアルゴンガスを  $3.0 \times 10^{-3}$  Torr まで導入した。次に、装置内部に備えられた熱電子フィラメントとプラズマ電極を駆動させて、アルゴンのプラズマを形成した。同時にバンドの駒 1 それぞれに -50 V の電位を印加して、10 分間ポンバードクリーニングを行なった。

次に、アルゴンガスの導入を止めた後、装置内に窒素ガスを  $2.0 \times 10^{-3}$  Torr まで導入した。そして、装置内部の備えられたプラズマ銃でプラズマを発生させた後、チタンを 10 分間蒸発させて、図 6 に示すように、バンドの駒 1 それぞれの硬化層 2 の表面に TiN 被膜 7、およびマスキング層 8 の表面に TiN 被膜 7a を共に  $0.5 \mu\text{m}$  の膜厚で形成した。

次に、エチルメチルケトン (EMK)、あるいはエチルメチルケトン (EMK) に蟻酸および過酸化水素を添加した剥離溶液によりマスキング層 8 を膨潤させ、リフトオフ法により、マスキング層 8 およびその上に積層された TiN 被膜 7a を剥離した。

このようにして、図 7 に示すように、TiN 被膜 7 が被覆された金色色調を呈する部分と、TiN 被膜で被覆されていないステンレス鋼の銀白色を呈する部分とを有するバンドの駒を得た。これにより、バンドの装飾的価値をさらに高めることができた。

なお、マスキング手段としては、本実施例で説明したような化学的マスキング層を設ける他に、機械的なマスキング手段を用いてよい。すなわち、窒化チタン (TiN) 被膜を形成する前に、予め駒の任意の部分に金属製のキャップを被せておき、窒化チタン被膜形成後、かかるキャップを取除けばよい。このようなマスキング手段によれば、キャップが被せられていた駒の部分は窒化チタン被膜で被覆されず、キャップが被せられなかった部分は窒化チタン被膜で被覆される。

また、本実施例では、駒 1 の表面に部分的に形成される硬質被膜として窒化チタン被膜を用いたが、実施例 A 1 で説明したように、

乾式メッキ法で形成される金色の硬質被膜として、周期律表の 4 a、5 a、6 a 族元素の窒化物、炭化物、酸化物、窒炭化物または窒炭酸化物からなる被膜を採用することができる。

特に、実施例 A 2 で用いた炭化チタン被膜を、駒 1 の表面に部分的に形成すると、炭化チタン被膜が形成された白色色調を呈する部分と、炭化チタン被膜が形成されていないステンレス鋼の銀白色を呈する部分とを有する駒が得られる。

あるいは、実施例 A 3 で用いた炭素硬質被膜を、駒 1 の表面に部分的に形成すると、炭素硬質被膜が形成された黒色色調を呈する部分と、炭素硬質被膜が形成されていないステンレス鋼の銀白色を呈する部分とを有する駒が得られる。

#### 実施例 A 5

実施例 A 1 と同じ方法によって浸炭層が形成された駒の表面に、金色色調の硬質被膜が形成される。さらに、金色の硬質被膜の上に金合金被膜が形成される。

図 8 に示す通り、浸炭層 2 が形成された駒 1 の表面に、乾式メッキ法の 1 つであるイオンプレティーニング法によって、金色の硬質被膜である窒化チタンから成る TiN 被膜 9 が形成される。TiN 被膜 9 の上に、金合金被膜としての金-チタン合金被膜 10 が形成される。

以下、本実施例における TiN 被膜 9 と金-チタン合金被膜 10 の形成方法を説明する。

まず、浸炭層 2 が形成されたバンドをイソプロピルアルコール等

の有機溶剤で洗浄し、イオンプレティング装置内に配置した。イオンプレティング装置は、一般に使用されているものでかまわないでの、その説明は図面を含めて省略する。

次いで、装置内を  $1.0 \times 10^{-5}$  Torr まで排気した後、不活性ガスであるアルゴンガスを  $3.0 \times 10^{-3}$  Torr まで導入した。

次に、装置内部に備えられた熱電子フィラメントとプラズマ電極を駆動させて、アルゴンのプラズマを形成した。同時にバンドの駒 1 それぞれに -50 V の電位を印加して、10 分間ボンバードクリーニングを行なった。

そして、装置内部の備えられたプラズマ銃でプラズマを発生させた後、チタンを 10 分間蒸発させて、駒 1 の表面全体に TiN 被膜 9 を  $0.5 \mu m$  の膜厚で形成した。

次いで、チタンの蒸発と窒素ガスの導入を止め、装置内を  $1.0 \times 10^{-5}$  Torr まで排気した。次いで、装置内にアルゴンガスを  $1.0 \times 10^{-3}$  Torr まで導入してプラズマを発生させた後、金 50 原子%とチタン 50 原子%とからなる金-チタン混合物を蒸発させ、金-チタン合金被膜 10 を形成した。そして、金-チタン合金被膜 10 の厚みが  $0.3 \mu m$  になったところで金-チタン混合物の蒸発を止めた。

このようにして得られたバンドの駒は、均一な金色色調を呈していた。これにより、バンドの装飾的な価値を高めることができた。また、最外層被膜として金-チタン合金被膜 10 を形成したことにより、TiN 被膜 9 より更に暖かみのある金色色調を呈するバンド

が得られた。これにより、バンドの美観をさらに高めることができた。

一般的に金合金被膜自体は、10  $\mu\text{m}$  を超える厚い膜厚でなければ、有効な耐摩耗性、耐食性、あるいは耐擦傷性を得ることができない。金は、非常に高価な金属である。よって、かかる金合金被膜を厚く形成することは、被膜のコストを大幅に高くしてしまうことになる。しかしながら、本実施例においては、金合金被膜からなる最外層被膜の下に、硬質なTiN被膜を設けた。このTiN被膜は、優れた耐摩耗性、耐食性、耐擦傷性を備えているため、金合金被膜からなる最外層被膜は薄くすることができる。本実施例では、TiN被膜を形成し、その上に金合金被膜を薄く形成することにより、高価な金の使用量が減るため、被膜のコストを安価にすることができるという利点がある。

また、薄く形成された金合金被膜からなる最外層被膜が部分的に摩耗して、その下のTiN被膜が露出する可能性があるが、いかなる局部的な最外層被膜の摩耗も決して目立つことはない。なぜならば、TiN被膜は、金と同じような光学的特性を備え、金色色調を有するからである。金色色調の金合金被膜からなる最外層被膜が摩耗した部分の下から、同じ金色色調のTiN被膜が現れる。したがって、金合金被膜からなる最外層被膜を薄くしても、その摩耗が視認されることはなく、装身具としてのバンドの美観、および装飾的価値を維持することができる。

また、本実施例では、硬質被膜として窒化チタン被膜を用いたが、この他に乾式メッキ法で形成される金色の硬質被膜として、周

期律表の 4 a、5 a、6 a 族元素の窒化物、炭化物、酸化物、窒炭化物または窒炭酸化物からなる被膜を採用することができる。

また、金合金被膜として、上記した金-チタン合金被膜以外にも、Al、Si、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Hf、Ta、W、Ir および Pt から選ばれる少なくとも 1 つの金属と金との合金からなる被膜を形成させることができる。

しかしながら、上記の組み合わせから選ばれる幾つかの金合金被膜で被覆された装身具が皮膚に接触すると、汗などの電解溶液により金属イオンが溶出し、装身具が接触する皮膚に金属アレルギーを引き起こす可能性がある。特に、溶出されるニッケルイオンは、金属アレルギーの症例が最も多い金属イオンとして知られている。逆に、鉄は、金属アレルギーの症例が極めて少ない金属である。チタンに関する金属アレルギーの症例は、未だ報告されていない。したがって、金属アレルギーを考慮するならば、最外層被膜に用いる金合金被膜としては、金-鉄合金、あるいは金-チタン合金が好ましい。

#### 実施例 A 6

実施例 A 4 に記載した、浸炭層が形成された駒の表面に部分的に形成された金色色調の硬質被膜の上のみに、さらに、実施例 A 5 に記載した金合金被膜を形成してもよい。

以下、金色色調の硬質被膜として窒化チタンから成る TiN 被膜

11、および金合金被膜として金-チタン合金被膜12を部分的に形成する方法について、図9と図10を用いて簡単に説明する。

まず、図9に示すように、浸炭層2が形成された駒1それぞれの表面の所望の部分に、エポキシ系樹脂から成る有機マスク剤、あるいはマスキングインクを印刷して、マスキング層8を形成した。

次に、マスキング層8を形成したバンドの駒1をイソプロピルアルコール等の有機溶剤で洗浄し、イオンプレティーニング装置内に配置した。

次に、乾式メッキ法の1つであるイオンプレティーニング法を用いて、バンドの駒1の浸炭層2の表面、およびマスキング層8の表面にTiN被膜11、11aを0.5μmの膜厚で形成した。次いで、TiN被膜11、11aの上に金-チタン合金被膜12、12aを0.3μmの膜厚で形成した。

次に、エチルメチルケトン(EMK)、あるいはエチルメチルケトン(EMK)に蟻酸および過酸化水素を添加した剥離溶液によって、マスキング層8を膨潤させ、リフトオフ法により、マスキング層8およびその上に積層されたTiN被膜11a、および金-チタン合金被膜12aを剥離した。

上記のようにして、図10に示すように、TiN被膜11と金-チタン合金被膜12が形成された金色色調を呈する部分と、それらの被膜が形成されていないステンレス鋼の銀白色を呈する部分とを有するバンドを得た。

本実施例においても、実施例A5に記載したように、窒化チタン被膜以外の様々な硬質被膜を採用することができる。また、金-チ

タン合金被膜以外にも、様々な金合金被膜を採用することができる。

### 実施例 A 7

実施例 A 1 と同じ方法によって浸炭層が形成された駒の表面に、第 1 の硬質被膜が形成される。さらに、第 1 の硬質被膜表面の一部分に、第 1 の硬質被膜とは異なる色調の第 2 の硬質被膜が形成される。

図 1 1 に示すように、実施例 A 1 と同じ方法によって、浸炭層 2 が形成された駒 1 の表面に、第 1 の硬質被膜である金色色調の窒化チタンから成る TiN 被膜 3 を形成した。TiN 被膜 3 の表面の所望の部分に、エポキシ系樹脂から成る有機マスク剤、あるいはマスキングインクを印刷するなどして、マスキング層 1 3 を形成した。

次いで、図 1 2 に示すように、実施例 A 2 と同じ方法によって、TiN 被膜 3 の表面に、第 2 の硬質被膜である白色色調の炭化チタンから成る TiC 被膜 1 4 を、マスキング層 1 3 の表面に TiC 被膜 1 4 a を形成した。

次いで、剥離溶液によりマスキング層 1 3 を膨潤させ、リフトオフ法により、マスキング層 1 3 およびその上に積層された TiC 被膜 1 4 a を剥離した。

上記のようにして、図 1 3 に示すように、金色の TiN 被膜 3 の表面の一部分に、TiC 被膜 1 4 が積層された白色を呈する部分と、TiN 被膜 3 が形成された金色色調を呈する部分とを有するバンドの駒を得た。これにより、バンドの装飾的価値をさらに高める

ことができた。また、浸炭層2より硬質なTiN被膜3とTiC被膜14を形成することにより、表面硬化処理（浸炭処理）を施した駒1が、さらに傷付きにくくなつた。

本実施例における硬質被膜として、実施例A5に記載したように、窒化チタンや炭化チタン被膜以外の様々な硬質被膜を採用することができる。あるいは、第1の硬質被膜と第2の硬質被膜のいずれかを、実施例A3に記載した炭素硬質被膜とすることができる。また、それらの被膜の種類に合わせて、マスキング層13と剥離溶液の種類は適宜選択できる。

また、周期律表の4a、5a、6a族元素をMで表わし、Mの窒化物をM<sub>N</sub>xで表わしたとき、第1の硬質被膜と第2の硬質被膜と共にM<sub>N</sub>x被膜とすることもできる。この場合、第1の硬質被膜における窒化度を示すxの値と、第2の硬質被膜におけるxの値が異なるように各硬質被膜を形成すれば、第1の硬質被膜と第2の硬質被膜の色調が異なるように形成することができる。炭化物、酸化物、窒炭化物、窒炭酸化物についても同様である。

#### 実施例A8

実施例A1と同じ方法によって浸炭層が形成された駒の表面の一部分に、第1の硬質被膜が形成される。さらに、駒の表面の他の一部分に、第1の硬質被膜とは異なる色調の第2の硬質被膜が形成される。

図14に示すように、実施例A4と同じ方法によって、浸炭層2が形成された駒1の表面の一部分に、第1の硬質被膜である金色色

調の窒化チタンから成るTiN被膜7を形成した。TiN被膜7の表面、およびそれと連続する駒1の表面の所望の一部分に、マスキング層15を形成した。

次いで、図15に示すように、実施例A2と同じ方法によって、TiN被膜7、マスキング層15、および残された駒1の表面に、第2の硬質被膜である白色色調の炭化チタンから成るTiC被膜16を形成した。

次いで、剥離溶液によりマスキング層15を膨潤させ、リフトオフ法により、マスキング層15およびその上に積層されたTiC被膜16を剥離した。

上記のようにして、図16に示すように、TiN被膜7が形成された金色色調を呈する部分と、TiC被膜16が形成された白色を呈する部分と、駒1の表面が露出した部分とを有する3色のバンドの駒を得た。これにより、バンドの装飾的価値をさらに高めることができた。

第1の硬質被膜と第2の硬質被膜の選択肢、あるいは剥離溶液やマスキング層の選択肢は、実施例A7の記載に準ずる。また、第1の硬質被膜と第2の硬質被膜のいずれか、あるいは双方の硬質被膜上に、実施例A5に記載した金合金被膜被膜を形成してもよい。

なお、上記の実施例A2および実施例A4～A8では乾式メッキ法としてイオンプレティーニング法を用いたが、スパッタリング法や真空蒸着法などの公知の被膜形成手段を用いることができる。

また、上記のすべての実施例において、腕時計のバンドの駒を例に挙げた。しかしながら、本発明は、腕時計のケースのように、機

械的、あるいは電子的な駆動機構を収納するものにも適用することができる。また、本発明は他のあらゆる装飾品（部品を含む）にも適用できる。

[本発明に係る時計外装部品およびその製造方法に関する実施例]

実施例 B 1

オーステナイト系ステンレス鋼であるSUS316系材から成る母材に、熱間鍛造、冷間鍛造、切削加工、孔開け加工などを施し、腕時計のバンドの駒を作製した。

次いで、各駒に穿設されたピン孔に連結部品を挿入し、複数の駒と駒とを互いに回動可能に連結し、かかる駒の表面をバフ研磨などで研磨して鏡面に仕上げ、腕時計のバンドを完成した。

なお、この多数の駒を連結して成る腕時計のバンドの幾つかの駒は、携帯者の手首の太さに合わせてバンドの長さを調整できるよう、隣接する駒から取り外し可能な駒、いわゆる長さ調整用駒であり、長さ調整用駒以外の駒は、隣接する駒から容易に分離できないように連結される駒である。また、連結部品として、長さ調整用駒に用いられる連結部品（長さ調整用ピン）と、その他の駒に用いられる連結部品（連結ピンと割パイプ、ローレットピン）を使用した。

次いで、この腕時計のバンドを、金属製のマッフル炉内に装入した後、480℃まで昇温した。次いで、フッ素系ガス（5容量%のNF<sub>2</sub>と95容量%のN<sub>2</sub>との混合ガス）をマッフル炉内に15分間吹き込み、フッ化処理を行なった。

次いで、フッ素系ガスを排出した後、浸炭性ガス（10容量%のCOと、20容量%のH<sub>2</sub>と、1容量%のCO<sub>2</sub>と、69容量%のN<sub>2</sub>との混合ガス）を吹き込み、480℃で12時間保持して浸炭処理を行なった後、バンドをマッフル炉より取り出した。

取り出した浸炭処理後のバンドの表面に黒皮が形成されていた。

次いで、このバンドを、フッ化アンモニウム3～5容量%と硝酸2～3容量%を含む酸性水溶液に20分間浸漬した。

この酸洗処理により、バンドの駒表面に形成されていた黒皮中に含まれている鉄が酸化溶解し、黒皮の大部分は除去されていた。また、互いに隣接する駒と駒における相対する面や、ピン孔の内壁、さらに駒と駒とを連結する連結部品である、連結ピン、割パイプ、長さ調整用ピンにも、黒皮は観察されなかった。

しかしながら、バンドの駒の表面、すなわち、浸炭処理により形成された浸炭層の表面は、酸性水溶液への浸漬により鉄が溶解し、粗い面となっていた。

次いで、酸洗処理されたバンドを水洗した。

次いで、水洗したバンドをバレル研磨装置のバレル槽の内部に設置し、研磨媒体として、くるみのチップとアルミナ系研磨剤をバレル槽内に入れた。そして、約10時間かけてバレル研磨を行ない、駒の浸炭層の最表面に形成された粗い面を研磨した。これにより、浸炭層の表面から1～2μmの深さの領域が除去され、駒の表面、すなわち浸炭層の最表面が鏡面となった。

以上の工程により、得られた鏡面を呈する腕時計バンドは、耐傷付き性に優れ、SUS316系材が本来有している優れた耐食性と

同等の耐食性を保持していた。予め多数の駒をまとめてバンドの形態にしてから上記の各処理工程を行なったので、処理作業にかかる人手と時間が削減され、処理コストを安価にすることことができた。

また、連結部品も浸炭処理されるため、連結部品の表面から数十 $\mu\text{m}$ の深さの領域に硬質な浸炭層が形成された。その結果、連結部品の硬度が高くなり、バンドの長手方向に沿ってバンドが引っ張られても、連結ピンや長さ調整用ピンが曲がったり、折れたりしにくくなつた。

この実施例B 1では、多数の駒をまとめてバンドの形態にしてから、フッ化処理、ガス浸炭処理、酸洗処理、水洗処理およびバレル研磨処理を行なうので、これらの処理工程における駒の取り扱いが容易で生産性に優れている。

### 実施例B 2

実施例B 1において、フッ化処理を行なう前に、バンドの駒の表側の表面（手首に装着したとき、外方を向く面）に、バンドの長さ方向に沿つたヘアーラインを多数形成した以外は、実施例B 1と同様にして、腕時計のバンドを得た。

得られた腕時計のバンドの表面は、ヘアーライン仕上げになっており、耐傷付き性に優れ、SUS316系材が本来有している優れた耐食性と同等の耐食性を保持していた。

### 実施例B 3

実施例B 1において、腕時計のバンドの代わりに腕時計用のベゼ

ルを用いた以外は、実施例B 1と同様にして、鏡面仕上げのベゼルを得た。

得られたベゼルは、耐傷付き性に優れ、SUS316系材が本来有している優れた耐食性と同等の耐食性を保持していた。

#### 実施例 B 4

実施例B 1において、腕時計のバンドの代わりに腕時計用のケーシングを用いた以外は、実施例B 1と同様にして、鏡面仕上げのケーシングを得た。

得られたケーシングは、耐傷付き性に優れ、SUS316系材が本来有している優れた耐食性と同等の耐食性を保持していた。

#### 実施例 B 5

実施例B 1において、腕時計のバンドの代わりに腕時計用の裏蓋を用いた以外は、実施例B 1と同様にして、鏡面仕上げの裏蓋を得た。

得られた裏蓋は、耐傷付き性に優れ、SUS316系材が本来有している優れた耐食性と同等の耐食性を保持していた。

#### 実施例 B 6

実施例B 1において、腕時計のバンドの代わりに腕時計用の文字盤を用いた以外は、実施例B 1と同様にして、鏡面仕上げの文字盤を得た。

得られた文字盤は、耐傷付き性に優れ、SUS316系材が本来

有している優れた耐食性と同等の耐食性を保持していた。

[本発明に係る他の時計外装部品およびその製造方法に関する実施例]

#### 実施例 C 1

オーステナイト系ステンレス鋼であるSUS316系材より成る棒状材料を用意した。この棒状材料の断面は、腕時計バンドの駒の形状に合致するように、丸みを帯びた矩形に成す。この棒状材料をバンドの駒の幅に合わせて切断した。

次いで、この切断した部材に連結ピンが挿入されるピン孔を穿設し、腕時計バンドの駒を完成した。

次いで、各駒に穿設されたピン孔に連結ピンを挿入し、複数の駒と駒とを互いに回動可能に連結し、腕時計バンドを組み立てた。

次いで、腕時計バンドの各駒の丸みを帯びた上面（手首に装着されたときに外方に向く表側の面）をバフ研磨した。

バフ研磨された駒の上面の断面を電子顕微鏡で観察したところ、バフ研磨によって負荷された外力によって、ステンレス鋼表面の金属結晶粒がバフの回転する方向に沿って引き延ばされ、纖維状に変形された纖維組織となっていることを確認することができた。かかる纖維組織を含む変形層は、駒の上面から3～7μmの深さにわたって形成されていた。

次いで、この腕時計のバンドを、金属製のマッフル炉内に装入した後、480℃まで昇温した。次いで、フッ素系ガス（5容量%のNF<sub>3</sub>と95容量%のN<sub>2</sub>との混合ガス）をマッフル炉内に15分間

吹き込み、フッ化処理を行なった。

次いで、フッ素系ガスを排出した後、浸炭性ガス（10容量%のCOと、20容量%のH<sub>2</sub>と、1容量%のCO<sub>2</sub>と、69容量%のN<sub>2</sub>との混合ガス）を吹き込み、480℃で12時間保持して浸炭処理を行なった後、バンドをマッフル炉より取り出した。

取り出した浸炭処理後のバンドの表面に黒皮が形成されていた。

次いで、このバンドを、フッ化アンモニウム3～5容量%と硝酸2～3容量%を含む酸性水溶液に20分間浸漬した。

この酸洗処理により、バンドの駒表面に形成されていた黒皮中に含まれている鉄が酸化溶解し、黒皮の大部分は除去されていた。また、互いに隣接する駒と駒における相対する面や、ピン孔の内壁、さらに駒と駒とを連結する連結ピンにも、黒皮は観察されなかつた。

しかしながら、バンドの駒の表面、すなわち、浸炭処理により形成された浸炭層の表面は、酸性水溶液への浸漬により鉄が溶解し、粗い面となっていた。

次いで、酸洗処理されたバンドを水洗した。

次いで、水洗したバンドをバレル研磨装置のバレル槽の内部に設置し、研磨媒体として、くるみのチップとアルミナ系研磨剤をバレル槽内に入れた。そして、約10時間かけてバレル研磨を行ない、駒の浸炭層の最表面に形成された粗い面を研磨した。

このバレル研磨により、浸炭層の表面から0.3～1μmの深さの領域が除去され、駒の上面は、時計外装に要求される平滑で美しい鏡面となつた。その表面には、微細な凹凸が成す「ゆず肌」は全

く視認されなかった。

そして、バレル研磨後の駒の断面を電子顕微鏡で観察したところ、駒の上面から  $18 \sim 20 \mu\text{m}$  の深さにわたって浸炭層が形成されていた。

### 実施例 C 2

オーステナイト系ステンレス鋼であるSUS316系材より成る円柱を用意した。かかる円柱の円形断面の中心を通る中心軸に沿つて外力を負荷するように、円柱を冷間鍛造し、この円柱を腕時計バンドの駒の形状に鍛造した。

次いで、鍛造した部材に連結ピンが挿入されるピン孔を穿設し、腕時計バンドの駒を完成した。

次いで、各駒に穿設されたピン孔に連結ピンを挿入し、複数の駒と駒とを互いに回動可能に連結し、腕時計バンドを組み立てた。

次いで、腕時計バンドの各駒の上面（手首に装着されたときに外方に向く表側の面）をバニッシング加工によって平らな鏡面とした。すなわち、回転車の外周面の上にバンドの上面が外方に向くように固定した後、この回転車を回転させ、ダイヤモンドの工具をバンドの上面に押し当てた。

バニッシング加工された駒の上面の断面を電子顕微鏡で観察したところ、バニッシング加工によって負荷された外力によって、ステンレス鋼表面の金属結晶粒が回転車の回転方向に沿って引き延ばされ、繊維状に変形された繊維組織となっていることを確認することができた。かかる繊維組織を含む変形層は、駒の上面から  $5 \sim 10$

$\mu\text{m}$ の深さにわたって形成されていた。

次いで、この腕時計バンドを、金属製のマッフル炉内に装入した後、480°Cまで昇温した。次いで、フッ素系ガス（5容量%のNF<sub>2</sub>と95容量%のN<sub>2</sub>との混合ガス）をマッフル炉内に15分間吹き込み、フッ化処理を行なった。

次いで、フッ素系ガスを排出した後、浸炭性ガス（10容量%のCOと、20容量%のH<sub>2</sub>と、1容量%のCO<sub>2</sub>と、69容量%のN<sub>2</sub>との混合ガス）を吹き込み、480°Cで12時間保持して浸炭処理を行なった後、バンドをマッフル炉より取り出した。

取り出した浸炭処理後のバンドの表面に黒皮が形成されていた。

次いで、このバンドを、フッ化アンモニウム3～5容量%と硝酸2～3容量%を含む酸性水溶液に20分間浸漬した。

この酸洗処理により、バンドの駒表面に形成されていた黒皮中に含まれている鉄が酸化溶解し、黒皮の大部分は除去されていた。また、互いに隣接する駒と駒における相対する面や、ピン孔の内壁、さらに駒と駒とを連結する連結ピンにも、黒皮は観察されなかつた。

しかしながら、バンドの駒の表面、すなわち、浸炭処理により形成された浸炭層の表面は、酸性水溶液への浸漬により鉄が溶解し、粗い面となっていた。

次いで、酸洗処理されたバンドを水洗した。

次いで、水洗したバンドをバレル研磨装置のバレル槽の内部に設置し、研磨媒体として、くるみのチップとアルミナ系研磨剤をバレル槽内に入れた。そして、約10時間かけてバレル研磨を行ない、

駒の浸炭層の最表面に形成された粗い面を研磨した。

このバレル研磨により、浸炭層の表面から  $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$  の深さの領域が除去され、駒の上面は、時計外装に要求される平滑で美しい鏡面となった。その表面には、微細な凹凸が成す「ゆず肌」は全く視認されなかった。

そして、バレル研磨後の駒の断面を電子顕微鏡で観察したところ、駒の上面から  $18 \sim 20 \mu\text{m}$  の深さにわたって浸炭層が形成されていた。

### 実施例 C 3

実施例 C 2 と同様にして、腕時計バンドを組み立てた。

次いで、腕時計バンドの各駒の上面を切削加工によって平らな面とした後、各駒の上面を、バフ研磨により、さらに研磨して鏡面とした。

上記のようにして得られた駒の上面の断面を電子顕微鏡で観察したところ、実施例 1 と同様に、バフ研磨によって負荷された外力によって、ステンレス鋼表面の金属結晶粒がバフの回転する方向に沿って引き延ばされ、繊維状に変形された繊維組織となっていることを確認することができた。かかる繊維組織を含む変形層は、駒の上面から  $3 \sim 6 \mu\text{m}$  の深さにわたって形成されていた。

次いで、この腕時計バンドを、金属製のマッフル炉内に装入した後、 $480^\circ\text{C}$  まで昇温した。次いで、フッ素系ガス（5容量%の  $\text{NF}_3$  と 95容量%の  $\text{N}_2$ との混合ガス）をマッフル炉内に 15分間吹き込み、フッ化処理を行なった。

次いで、フッ素系ガスを排出した後、浸炭性ガス（10容量%のCOと、20容量%のH<sub>2</sub>と、1容量%のCO<sub>2</sub>と、69容量%のN<sub>2</sub>との混合ガス）を吹き込み、480℃で12時間保持して浸炭処理を行なった後、バンドをマッフル炉より取り出した。

取り出した浸炭処理後のバンドの表面に黒皮が形成されていた。

次いで、このバンドを、フッ化アンモニウム3～5容量%と硝酸2～3容量%を含む酸性水溶液に20分間浸漬した。

この酸洗処理により、バンドの駒表面に形成されていた黒皮中に含まれている鉄が酸化溶解し、黒皮の大部分は除去されていた。また、互いに隣接する駒と駒における相対する面や、ピン孔の内壁、さらに駒と駒とを連結する連結ピンにも、黒皮は観察されなかつた。

しかしながら、バンドの駒の表面、すなわち、浸炭処理により形成された浸炭層の表面は、酸性水溶液への浸漬により鉄が溶解し、粗い面となっていた。

次いで、酸洗処理されたバンドを水洗した。

次いで、水洗したバンドをバレル研磨装置のバレル槽の内部に設置し、研磨媒体として、くるみのチップとアルミナ系研磨剤をバレル槽内に入れた。そして、約10時間かけてバレル研磨を行ない、駒の浸炭層の最表面に形成された粗い面を研磨した。

このバレル研磨により、浸炭層の表面から1～2μmの深さの領域が除去され、駒の上面は、時計外装に要求される平滑で美しい鏡面となつた。その表面には、微細な凹凸が成す「ゆず肌」は全く視認されなかつた。

そして、バレル研磨後の駒の断面を電子顕微鏡で観察したところ、駒の上面から  $20 \sim 25 \mu\text{m}$  の深さにわたって浸炭層が形成されていた。

#### 実施例 C 4

実施例 C 2 と同様にして、腕時計バンドを組み立てた。

次いで、腕時計バンドの各駒の上面を研削力を低下させた研削加工によって平らな鏡面とした。すなわち、回転する砥石車に腕時計バンドの上面を押し当てて、砥石車の砥粒によって各駒の上面を研削した。

次いで、各駒の上面を、バフ研磨により、さらに研磨して鏡面とした。

上記のようにして得られた駒の上面の断面を電子顕微鏡で観察したところ、実施例 C 1 と同様に、研削加工およびバフ研磨によって負荷された外力によって、ステンレス鋼表面の金属結晶粒が砥石車やバフの回転する方向に沿って引き延ばされ、繊維状に変形された繊維組織となっていることを確認することができた。かかる繊維組織を含む変形層は、駒の上面から  $7 \sim 12 \mu\text{m}$  の深さにわたって形成されていた。

次いで、この腕時計バンドを、金属製のマッフル炉内に装入した後、 $480^\circ\text{C}$  まで昇温した。次いで、フッ素系ガス（5容量%の  $\text{NF}_3$  と 95容量%の  $\text{N}_2$ との混合ガス）をマッフル炉内に 15分間吹き込み、フッ化処理を行なった。

次いで、フッ素系ガスを排出した後、浸炭性ガス（10容量%の

COと、20容量%のH<sub>2</sub>と、1容量%のCO<sub>2</sub>と、69容量%のN<sub>2</sub>との混合ガス)を吹き込み、480℃で12時間保持して浸炭処理を行なった後、バンドをマッフル炉より取り出した。

取り出した浸炭処理後のバンドの表面に黒皮が形成されていた。

次いで、このバンドを、フッ化アンモニウム3～5容量%と硝酸2～3容量%を含む酸性水溶液に20分間浸漬した。

この酸洗処理により、バンドの駒表面に形成されていた黒皮中に含まれている鉄が酸化溶解し、黒皮の大部分は除去されていた。また、互いに隣接する駒と駒における相対する面や、ピン孔の内壁、さらに駒と駒とを連結する連結ピンにも、黒皮は観察されなかつた。

しかしながら、バンドの駒の表面、すなわち、浸炭処理により形成された浸炭層の表面は、酸性水溶液への浸漬により鉄が溶解し、粗い面となっていた。

次いで、酸洗処理されたバンドを水洗した。

次いで、水洗したバンドをバレル研磨装置のバレル槽の内部に設置し、研磨媒体として、くるみのチップとアルミナ系研磨剤をバレル槽内に入れた。そして、約10時間かけてバレル研磨を行ない、駒の浸炭層の最表面に形成された粗い面を研磨した。

このバレル研磨により、浸炭層の表面から1.5～2.5μmの深さの領域が除去され、駒の上面は、時計外装に要求される平滑で美しい鏡面となつた。その表面には、微細な凹凸が成す「ゆず肌」は全く視認されなかつた。

そして、バレル研磨後の駒の断面を電子顕微鏡で観察したとこ

ろ、駒の上面から  $15 \sim 20 \mu\text{m}$  の深さにわたって浸炭層が形成されていた。

この実施例 C 4 では、研削力を低下させた研削により、各駒の上面を平らな鏡面とするとともに、表面近傍の金属結晶粒を繊維組織に変えることができるので、製造工数を少なくすることができる。したがって、このような研削加工を採用することにより製造コストを安価にすることができる。

### 実施例 C 5

実施例 C 2 と同様にして、腕時計バンドを組み立てた。

次いで、腕時計バンドの各駒の上面を研削力を低下させた研削加工によって平らな鏡面とした。すなわち、回転する砥石車に腕時計バンドの上面を押し当てて、砥石車の砥粒によって各駒の上面を研削した。

上記のようにして得られた駒の上面の断面を電子顕微鏡で観察したところ、ステンレス鋼表面の金属結晶粒が研削力が低下した研削砥石車の回転する方向に沿って引き延ばされ、繊維状に変形された繊維組織となっていることを確認することができた。かかる繊維組織を含む変形層は、駒の上面から  $2 \sim 5 \mu\text{m}$  の深さにわたって形成されていた。

次いで、この腕時計バンドを、金属製のマッフル炉内に装入した後、 $480^\circ\text{C}$  まで昇温した。次いで、フッ素系ガス（5容量%の  $\text{NF}_3$  と 95容量%の  $\text{N}_2$  の混合ガス）をマッフル炉内に 15分間吹き込み、フッ化処理を行なった。

次いで、フッ素系ガスを排出した後、浸炭性ガス（10容量%のCOと、20容量%のH<sub>2</sub>と、1容量%のCO<sub>2</sub>と、69容量%のN<sub>2</sub>との混合ガス）を吹き込み、480℃で12時間保持して浸炭処理を行なった後、バンドをマッフル炉より取り出した。

取り出した浸炭処理後のバンドの表面に黒皮が形成されていた。

次いで、このバンドを、フッ化アンモニウム3～5容量%と硝酸2～3容量%を含む酸性水溶液に20分間浸漬した。

この酸洗処理により、バンドの駒表面に形成されていた黒皮中に含まれている鉄が酸化溶解し、黒皮の大部分は除去されていた。また、互いに隣接する駒と駒における相対する面や、ピン孔の内壁、さらに駒と駒とを連結する連結ピンにも、黒皮は観察されなかつた。

しかしながら、バンドの駒の表面、すなわち、浸炭処理により形成された浸炭層の表面は、酸性水溶液への浸漬により鉄が溶解し、粗い面となっていた。

次いで、酸洗処理されたバンドを水洗した。

次いで、水洗したバンドをバレル研磨装置のバレル槽の内部に設置し、研磨媒体として、くるみのチップとアルミナ系研磨剤をバレル槽内に入れた。そして、約10時間かけてバレル研磨を行ない、駒の浸炭層の最表面に形成された粗い面を研磨した。

このバレル研磨により、浸炭層の表面から1～2μmの深さの領域が除去され、駒の上面は、時計外装に要求される平滑で美しい鏡面となつた。その表面には、微細な凹凸が成す「ゆず肌」は全く視認されなかつた。

そして、バレル研磨後の駒の断面を電子顕微鏡で観察したところ、駒の上面から  $20 \sim 30 \mu\text{m}$  の深さにわたって浸炭層が形成されていた。

この実施例 C 5 では、研削力を低下させた研削により、各駒の上面を平らな鏡面とするとともに、表面近傍の金属結晶粒を繊維組織に変えることができるので、製造工数を少なくすることができる。したがって、このような研削加工を採用することにより製造コストを安価にすることができます。

#### 実施例 C 6

オーステナイト系ステンレス鋼である S U S 3 1 6 系材より成る円柱を用意した。かかる円柱の円形断面の中心を通る中心軸に沿って外力を負荷するように、円柱を冷間鍛造し、この円柱を環状の部材に鍛造した。

次いで、鍛造した部材の内周および外周を求められる寸法に切削した。

次いで、この部材の上面をバフ研磨して上面が鏡面であるベゼルを完成した。

バフ研磨されたベゼルの断面を電子顕微鏡で観察したところ、バフ研磨によって負荷された外力によって、ステンレス鋼表面の金属結晶粒がバフの回転する方向に沿って引き延ばされ、繊維状に変形された繊維組織となっていることを確認することができた。かかる繊維組織を含む変形層は、ベゼルの上面から  $3 \sim 5 \mu\text{m}$  の深さにわたって形成されていた。

次いで、このベゼルを、金属製のマッフル炉内に装入した後、480℃まで昇温した。次いで、フッ素系ガス（5容量%のNF<sub>3</sub>と95容量%のN<sub>2</sub>との混合ガス）をマッフル炉内に15分間吹き込み、フッ化処理を行なった。

次いで、フッ素系ガスを排出した後、浸炭性ガス（10容量%のCOと、20容量%のH<sub>2</sub>と、1容量%のCO<sub>2</sub>と、69容量%のN<sub>2</sub>との混合ガス）を吹き込み、480℃で12時間保持して浸炭処理を行なった後、ベゼルをマッフル炉より取り出した。

取り出した浸炭処理後のベゼルの表面に黒皮が形成されていた。

次いで、このベゼルを、フッ化アンモニウム3～5容量%と硝酸2～3容量%を含む酸性水溶液に20分間浸漬した。

この酸洗処理により、ベゼル表面に形成されていた黒皮中に含まれている鉄が酸化溶解し、黒皮の大部分は除去されていた。

しかしながら、ベゼルの表面、すなわち、浸炭処理により形成された浸炭層の表面は、酸性水溶液への浸漬により鉄が溶解し、粗い面となっていた。

次いで、酸洗処理されたベゼルを水洗した。

次いで、水洗したベゼルをバレル研磨装置のバレル槽の内部に設置し、研磨媒体として、くるみのチップとアルミナ系研磨剤をバレル槽内に入れた。そして、約10時間かけてバレル研磨を行ない、ベゼルの浸炭層の最表面に形成された粗い面を研磨した。

このバレル研磨により、浸炭層の表面から1～2μmの深さの領域が除去され、ベゼルの上面は、時計外装に要求される平滑で美しい鏡面となった。その表面には、微細な凹凸が成す「ゆず肌」は全

く視認されなかった。

そして、バレル研磨後のベゼルの断面を電子顕微鏡で観察したところ、ベゼルの上面から  $20 \sim 23 \mu\text{m}$  の深さにわたって浸炭層が形成されていた。

## 請求の範囲

1. 表面から任意の深さで固溶原子が固溶された硬化層が形成された基材を有する装飾品であつて、

基材の硬化層表面の上に、硬質被膜が形成されてなることを特徴とする装飾品。

2. 前記固溶原子は、炭素原子、窒素原子および酸素原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の装飾品。

3. 前記基材が、ステンレス鋼、チタンあるいはチタン合金からなることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の装飾品。

4. 前記硬質被膜が、前記基材表面の色調とは異なる色調を呈することを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の装飾品。

5. 前記硬質被膜の表面硬度が、前記基材の表面硬度より大きいことを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の装飾品。

6. 前記硬質被膜が、周期律表の4a、5a、6a族元素の窒化物、炭化物、酸化物、窒炭化物あるいは窒炭酸化物からなることを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の装飾品。

7. 前記硬質被膜が、炭素硬質被膜であることを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の装飾品。

8. 前記炭素硬質被膜と前記基材の硬化層表面との間に中間層が形成されていることを特徴とする請求の範囲7項に記載の装飾品。

9. 前記中間層が、前記基材の硬化層表面に形成されるTi、あるいはCrからなる下層と、該下層の表面に形成されるSi、あるいはGeからなる上層とからなることを特徴とする請求の範囲第8項に記載の装飾品。

10. 少なくとも2種類の硬質被膜が、前記基材の硬化層表面に形成されていることを特徴とする請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の装飾品。

11. 少なくとも2種類の硬質被膜が、前記基材の硬化層表面に積層されていることを特徴とする請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の装飾品。

12. 前記硬質被膜が、前記基材の硬化層表面の一部分に形成されていることを特徴とする請求の範囲第1項～第10項のいずれかに記載の装飾品。

13. 前記硬質被膜の上に金合金被膜が形成されていることを特徴とする請求の範囲第1項～第12項のいずれかに記載の装飾品。

14. 前記金合金被膜が、Al、Si、V、Cr、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Hf、Ta、W、IrおよびPtから選ばれた少なくとも1つの金属と金との合金であることを特徴とする請求の範囲第13項に記載の装飾品。

15. 前記装飾品が時計外装部品であることを特徴とする請求の範囲第1項～第14項のいずれかに記載の装飾品。

16. 表面から任意の深さで固溶原子が固溶された硬化層が形成されたステンレス鋼からなる基材表面の上に、硬質被膜を形成するこ

とを特徴とする装飾品の製造方法。

17. 前記固溶原子は、炭素原子、窒素原子および酸素原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子であることを特徴とする請求の範囲第16項に記載の装飾品の製造方法。

18. 前記装飾品が時計外装部品であることを特徴とする請求の範囲第16項または第17項に記載の装飾品の製造方法。

19. ステンレス鋼からなり、その表面に炭素が固溶された浸炭層が形成された時計外装部品であって、

該浸炭層の表面に、ビッカース硬さ（HV）が500以上の研磨面が形成されてなることを特徴とする時計外装部品。

20. 前記研磨面が鏡面を呈することを特徴とする請求の範囲第19項に記載の時計外装部品。

21. ステンレス鋼からなり、その表面に炭素が固溶された浸炭層が形成された時計外装部品であって、

該浸炭層の表面に、機械的仕上げ加工面が形成されてなることを特徴とする時計外装部品。

22. 前記機械的仕上げ加工面のビッカース硬さ（HV）が500以上であることを特徴とする請求の範囲第21項に記載の時計外装部品。

23. 時計外装部品の表面に機械的仕上げ加工面を形成し、次いで、浸炭処理を施して得られることを特徴とする請求の範囲第21項または第22項に記載の時計外装部品。

24. 互いに連結された、ステンレス鋼からなる複数の駒を含む腕時計バンドであって、

該駒の表面に炭素が固溶された浸炭層が形成され、

該浸炭層の表面に、ピッカース硬度 (H V) が 500 以上の研磨面が形成されてなることを特徴とする腕時計バンド。

25. 互いに連結された、ステンレス鋼からなる複数の駒を含む腕時計バンドであって、

該駒の表面に炭素が固溶された浸炭層が形成され、

該浸炭層の表面に、機械的仕上げ加工面が形成されてなることを特徴とする腕時計バンド。

26. 駒と駒とを互いに連結するステンレス鋼からなる連結部品を含み、

該連結部品の表面の少なくとも一部に、炭素が固溶された浸炭層が形成されていることを特徴とする請求の範囲第 24 項または第 25 項に記載の腕時計バンド。

27. 駒と駒とを互いに連結部品で連結した後、該駒および該連結部品に浸炭処理を施し、次いで、該駒の表面を研磨して得られることを特徴とする請求の範囲第 24 項または第 25 項に記載の腕時計バンド。

28. 浸炭層が形成されていない連結部品をさらに含むことを特徴とする請求の範囲第 27 項に記載の腕時計バンド。

29. 複数個のステンレス鋼製の駒を複数個のステンレス鋼製の連結部品で連結した後、該駒および該連結部品に、フッ素系ガス雰囲気下に 400 ~ 500 °C でフッ化処理を施し、

次いで、一酸化炭素を含む浸炭性ガス雰囲気下に 400 ~ 500 °C でガス浸炭処理を施し、

次いで、酸洗処理を施した後、水洗処理を施し、

次いで、該駒の表面をバレル研磨することを特徴とする腕時計バンドの製造方法。

30. 前記駒の表面をバレル研磨した後、さらにバフ研磨することを特徴とする請求の範囲第29項に記載の腕時計バンドの製造方法。

31. 前記フッ化処理の前に、前記連結部品で連結された駒表面に機械的仕上げ加工を施すことにより、機械的仕上げ加工表面を有する腕時計バンドを得ることを特徴とする請求の範囲第29項または第30項に記載の腕時計バンドの製造方法。

32. 複数個のステンレス鋼製の駒と複数個のステンレス鋼製の連結部品に、フッ素系ガス雰囲気下に250～600℃でフッ化処理を施し、

次いで、一酸化炭素を含む浸炭性ガス雰囲気下に400～500℃でガス浸炭処理を施し、

次いで、酸洗処理を施した後、水洗処理を施し、

次いで、該駒の表面をバレル研磨し、

次いで、該駒を該連結部品で連結することを特徴とする腕時計バンドの製造方法。

33. 前記駒の表面をバレル研磨した後、さらにバフ研磨することを特徴とする請求の範囲第32項に記載の腕時計バンドの製造方法。

34. 前記フッ化処理の前に、前記の複数個の駒表面に機械的仕上げ加工を施すことにより、機械的仕上げ加工表面を有する腕時計バ

ンドを得ることを特徴とする請求の範囲第32項または第33項に記載の腕時計バンドの製造方法。

35. 複数個のステンレス鋼製の駒を複数個のステンレス鋼製の連結部品で連結した腕時計バンド以外のステンレス鋼製の時計外装部品の母材に、フッ素系ガス雰囲気下に250～600℃でフッ化処理を施し、

次いで、一酸化炭素を含む浸炭性ガス雰囲気下に400～500℃でガス浸炭処理を施し、

次いで、酸洗処理を施した後、水洗処理を施し、

次いで、該母材表面をバレル研磨することを特徴とする腕時計バンド以外の時計外装部品の製造方法。

36. 前記母材表面をバレル研磨した後、さらにバフ研磨することを特徴とする請求の範囲第35項に記載の時計外装部品の製造方法。

37. 前記フッ化処理の前に、前記母材に機械的仕上げ加工を施すことにより、機械的仕上げ加工表面を有する腕時計バンド以外の時計外装部品を得ることを特徴とする請求の範囲第35項または第36項に記載の時計外装部品の製造方法。

38. 金属からなる時計外装部品であって、

該金属表面に、金属結晶粒が纖維状に変形された纖維組織を含む変形層が形成され、少なくとも該変形層に固溶原子を固溶させた硬化層が形成されていることを特徴とする時計外装部品。

39. 前記変形層が、金属の少なくとも表面に物理的な外力が負荷されて形成されていることを特徴とする請求の範囲第38項に記載

の時計外装部品。

4 0 . 前記変形層が、金属の表面をほぼ一方向に延ばす物理的な外力が負荷されて形成されていることを特徴とする請求の範囲第39項に記載の時計外装部品。

4 1 . 前記変形層が、金属の表面から  $2 \sim 100 \mu\text{m}$  の深さにわたって形成されていることを特徴とする請求の範囲第38項～第40項のいずれかに記載の時計外装部品。

4 2 . 前記硬化層が、変形層の表面から  $5 \sim 50 \mu\text{m}$  の深さにわたって形成されていることを特徴とする請求の範囲第38項～第41項のいずれかに記載の時計外装部品。

4 3 . 前記固溶原子が、炭素原子、窒素原子および酸素原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子であることを特徴とする請求の範囲第38項～第42項のいずれかに記載の時計外装部品。

4 4 . 前記硬化層の鏡面の表面硬度が、ピッカース硬度 (HV) で 500 以上であることを特徴とする請求の範囲第38項～第43項のいずれかに記載の時計外装部品。

4 5 . ステンレス鋼からなる時計外装部品の製造方法であって、

該ステンレス鋼の表面に物理的な外力を負荷して、少なくともステンレス鋼表面に金属結晶粒が繊維状に変形された繊維組織を含む変形層を形成し、

次いで、該変形層の表面に固溶原子を固溶させる硬化処理を施して硬化層を形成することを特徴とする時計外装部品の製造方法。

4 6 . 前記変形層は、ステンレス鋼の表面に、ステンレス鋼の表面をほぼ一方向に延ばす物理的な外力を負荷して形成することを特徴

とする請求の範囲第45項に記載の時計外装部品の製造方法。

47. 前記変形層は、ステンレス鋼の表面に、ステンレス鋼の表面をほぼ一方向に延ばす物理的な外力を負荷する、研磨加工または研削加工の少なくとも1つを施すことによって形成することを特徴とする請求の範囲第45項または第46項に記載の時計外装部品の製造方法。

48. ステンレス鋼の表面に、切削加工または研削加工の少なくとも1つを施すことにより所望の形状の面を形成し、

次いで、該形状の面に研磨加工を施すことによって前記変形層を形成することを特徴とする請求の範囲第45項～第47項のいずれかに記載の時計外装部品の製造方法。

49. ステンレス鋼の表面に研削加工を施すことにより、所望の形状の面を形成するとともに前記変形層を形成することを特徴とする請求の範囲第45項～第47項のいずれかに記載の時計外装部品の製造方法。

50. 前記所望の形状の面がほぼ平らに加工された面であることを特徴とする請求の範囲第48項または第49項に記載の時計外装部品の製造方法。

51. 前記所望の形状の面が曲面であることを特徴とする請求の範囲第48項または第49項に記載の時計外装部品の製造方法。

52. 前記変形層は、ステンレス鋼の表面から $2\sim100\mu\text{m}$ の深さにわたって形成することを特徴とする請求の範囲第45項～第51項のいずれかに記載の時計外装部品の製造方法。

53. 前記硬化層は、前記変形層の表面から $5\sim50\mu\text{m}$ の深さに

わたって形成することを特徴とする請求の範囲第45項～第52項のいずれかに記載の時計外装部品の製造方法。

54. 前記固溶原子が、炭素原子、窒素原子および酸素原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子であることを特徴とする請求の範囲第45項～第53項のいずれかに記載の時計外装部品の製造方法。

55. 前記硬化層の鏡面の表面硬度が、ピッカース硬度(HV)で500以上であることを特徴とする請求の範囲第45項～第54項のいずれかに記載の時計外装部品の製造方法。

56. 前記変形層を、変形量の多い鍛造加工により形成された時計外装部品用母材のステンレス鋼の表面に形成することを特徴とする請求の範囲第45項～第55項のいずれかに記載の時計外装部品の製造方法。

57. 前記硬化処理を、前記ステンレス鋼の再結晶温度近傍未満の温度で行なうことを特徴とする請求の範囲第45項～第56項のいずれかに記載の時計外装部品の製造方法。

1 / 7

図 1

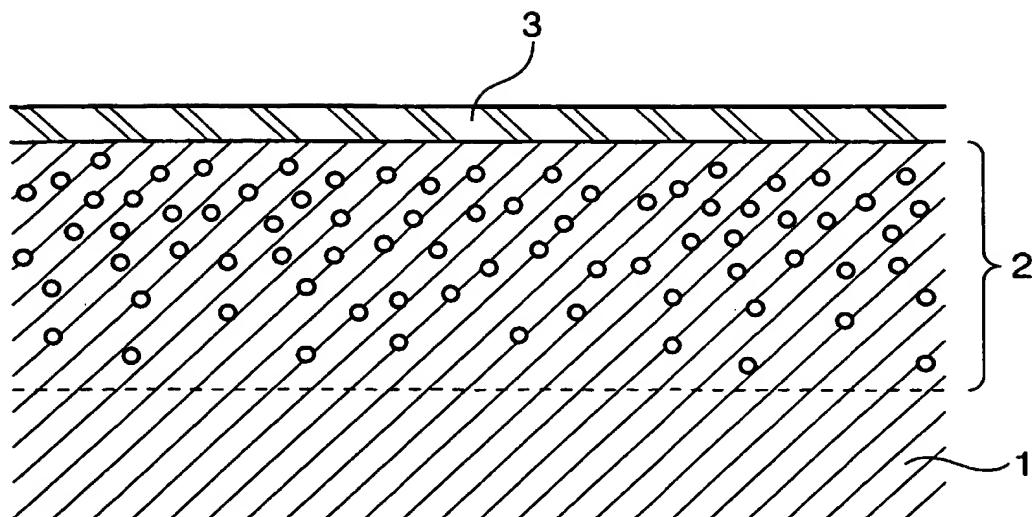
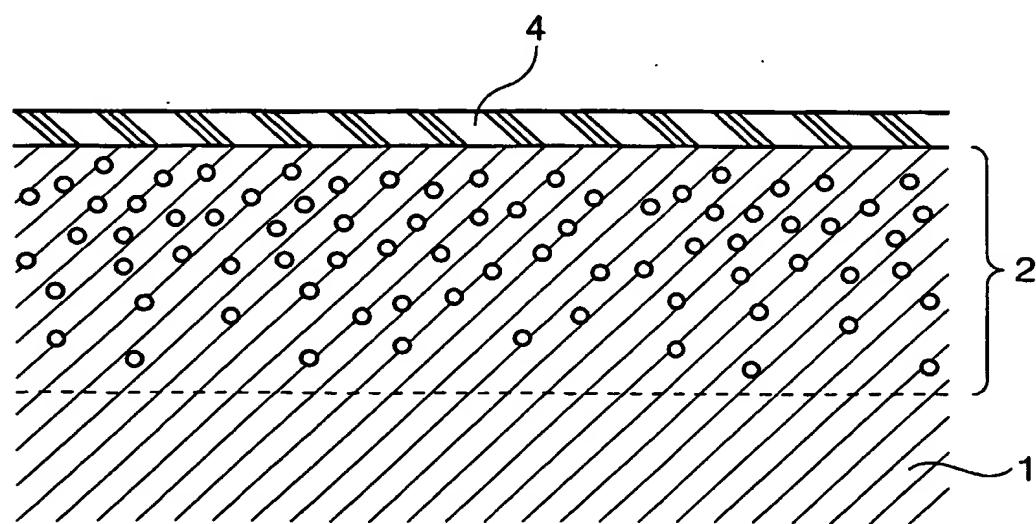


図 2



THIS PAGE BLANK (USPTO)

2/7

図 3

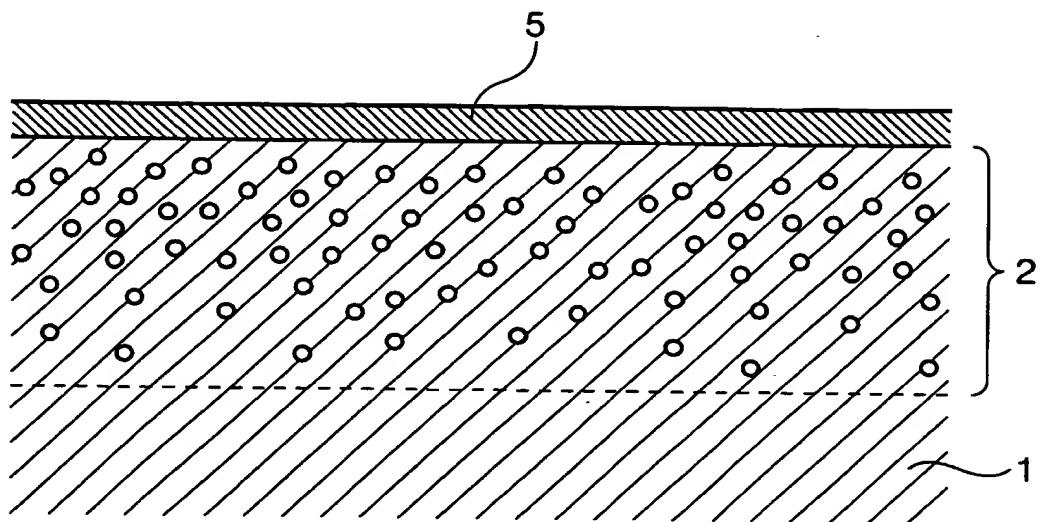
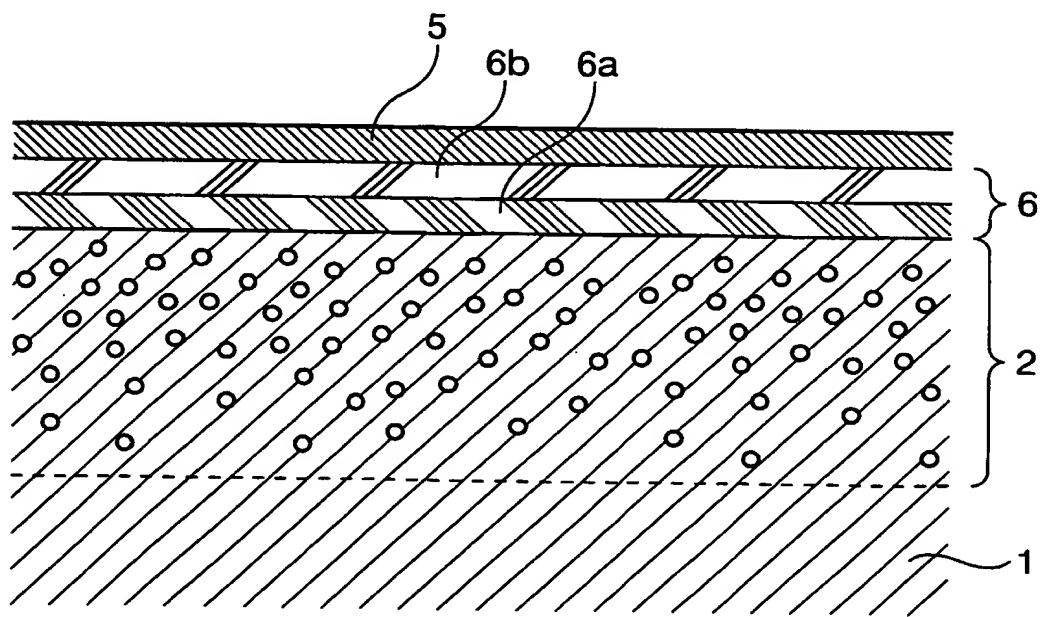


図 4



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

3 / 7

図 5

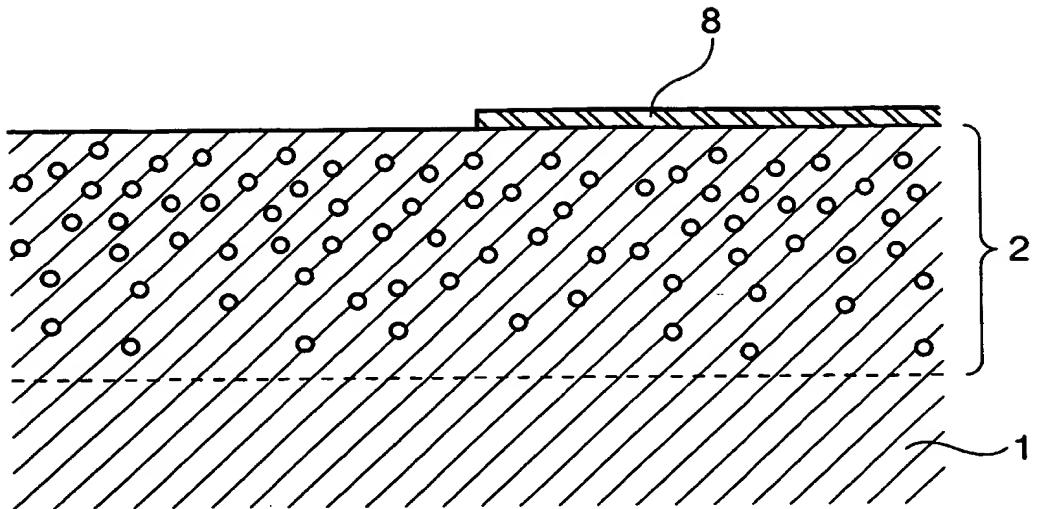
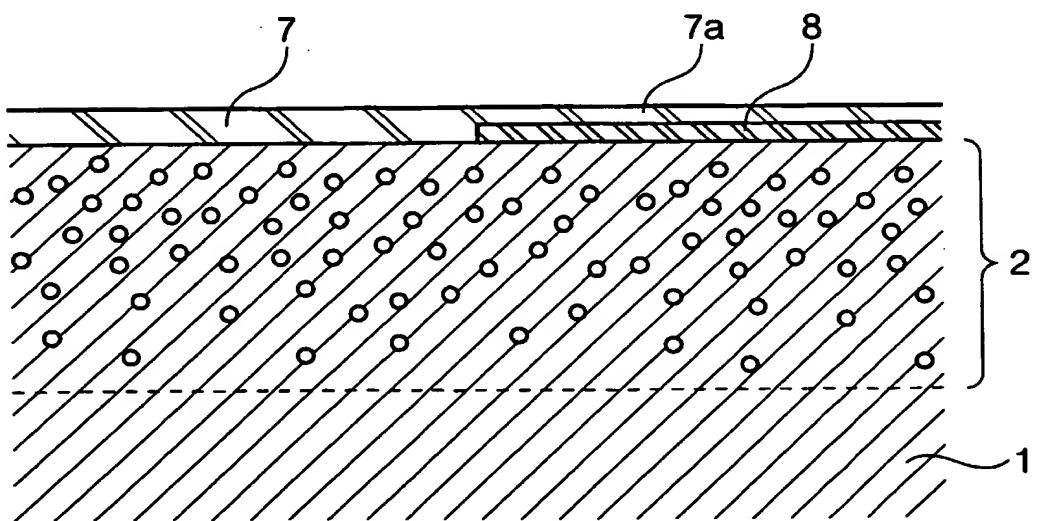


図 6



THIS PAGE BLANK (USPTO)

4/7

図 7

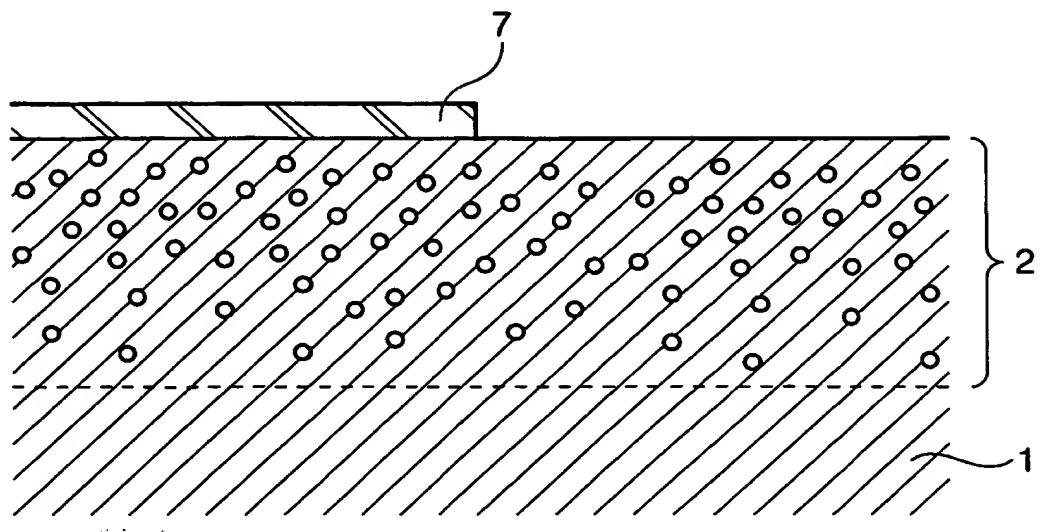
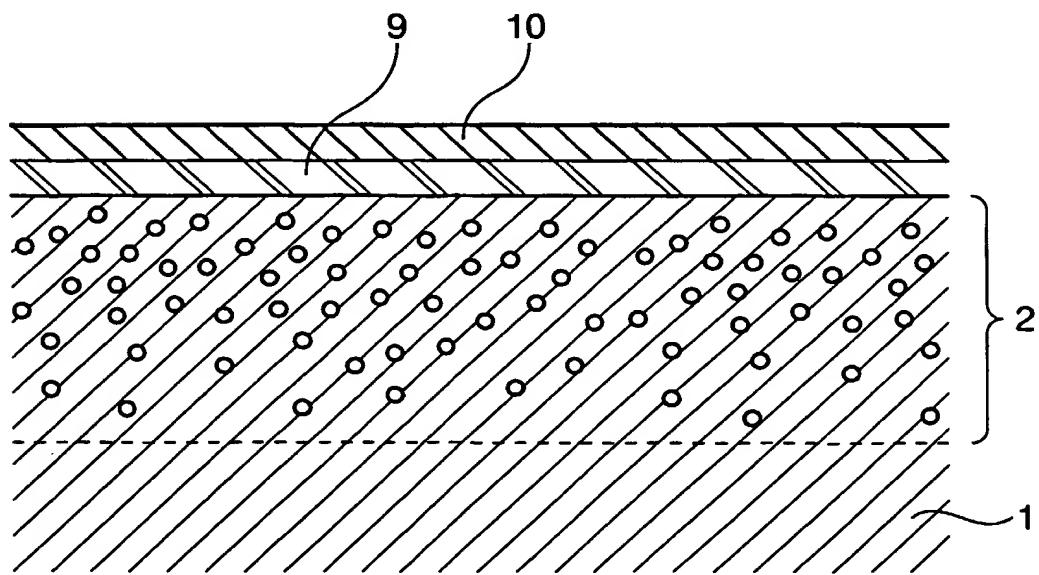


図 8



THIS PAGE BLANK (USPTO)

5/7

図 9

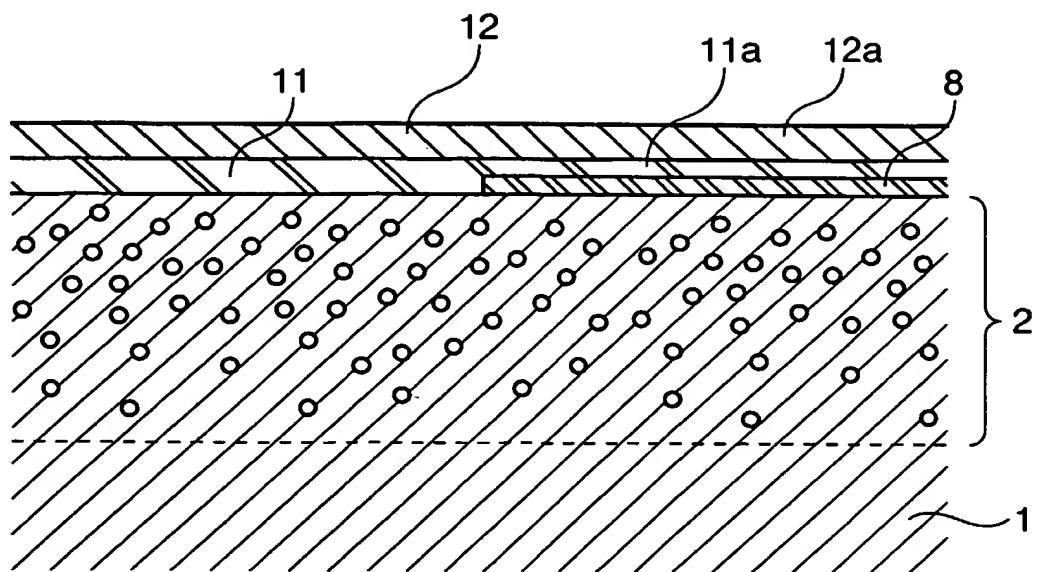
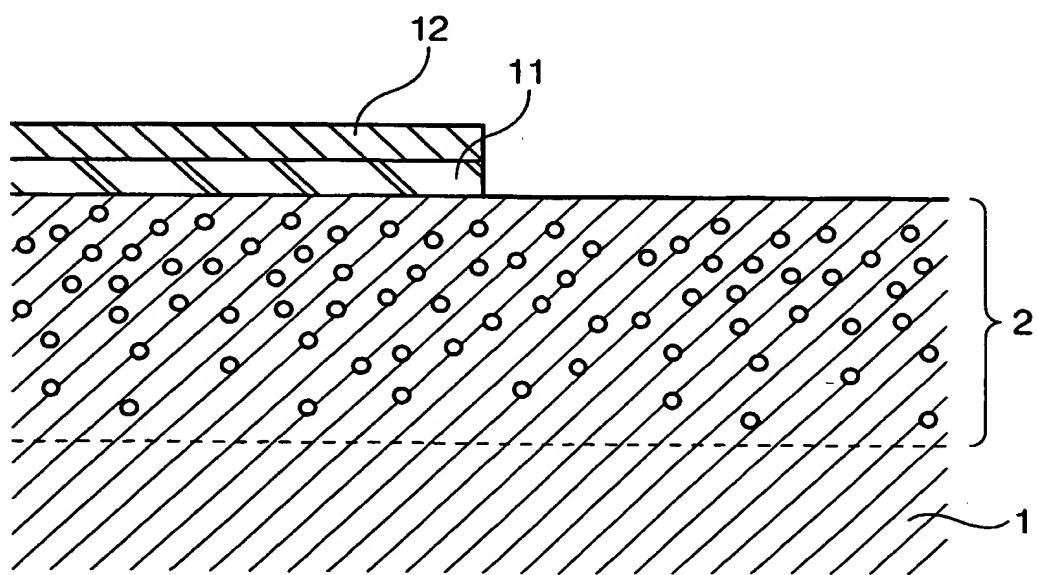


図 10



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

6/7

図 11

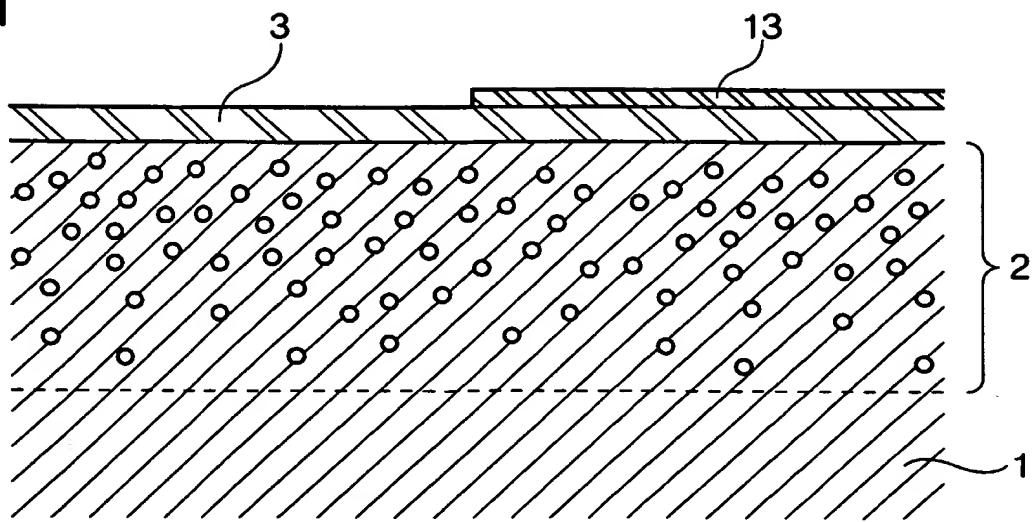


図 12

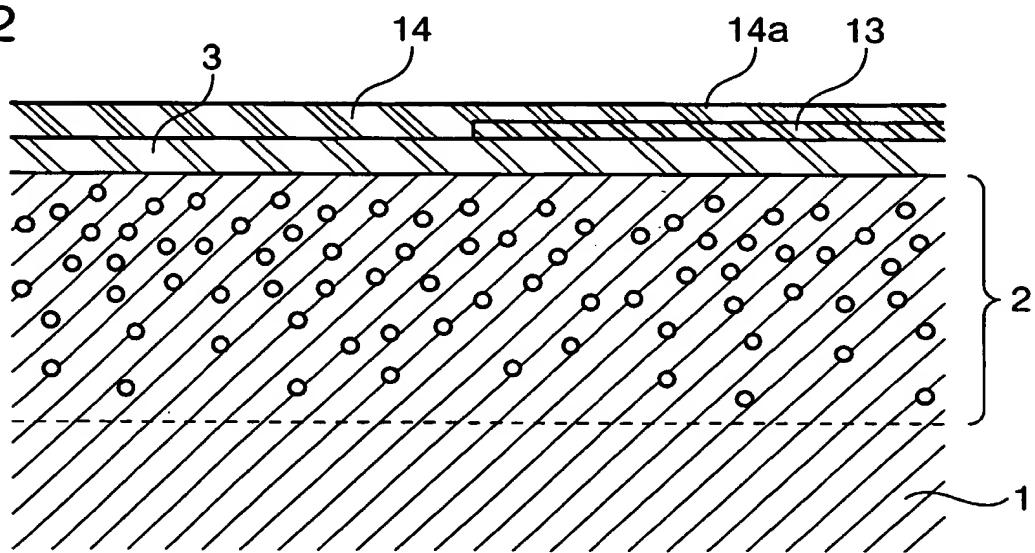
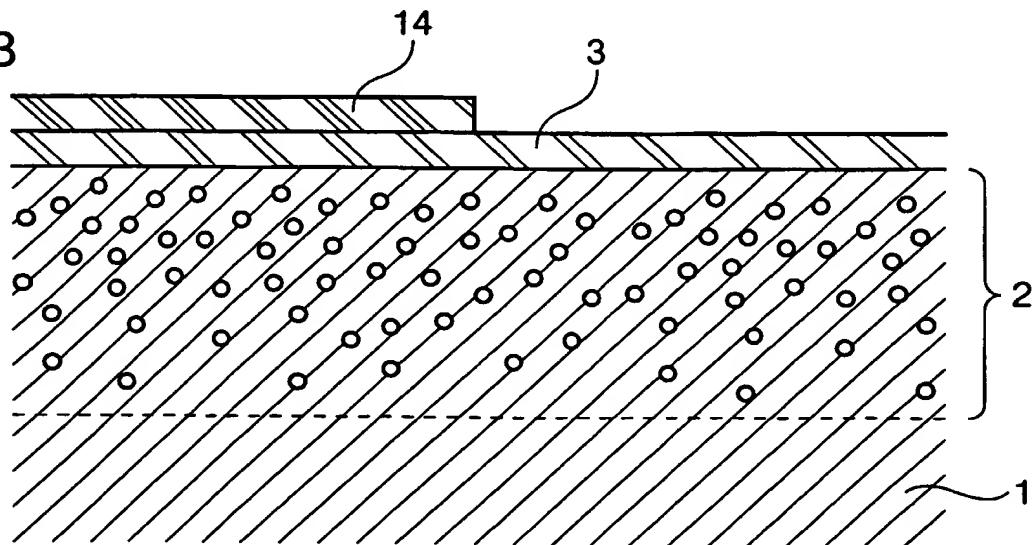


図 13



THIS PAGE BLANK (USPTO)

7/7

図 14

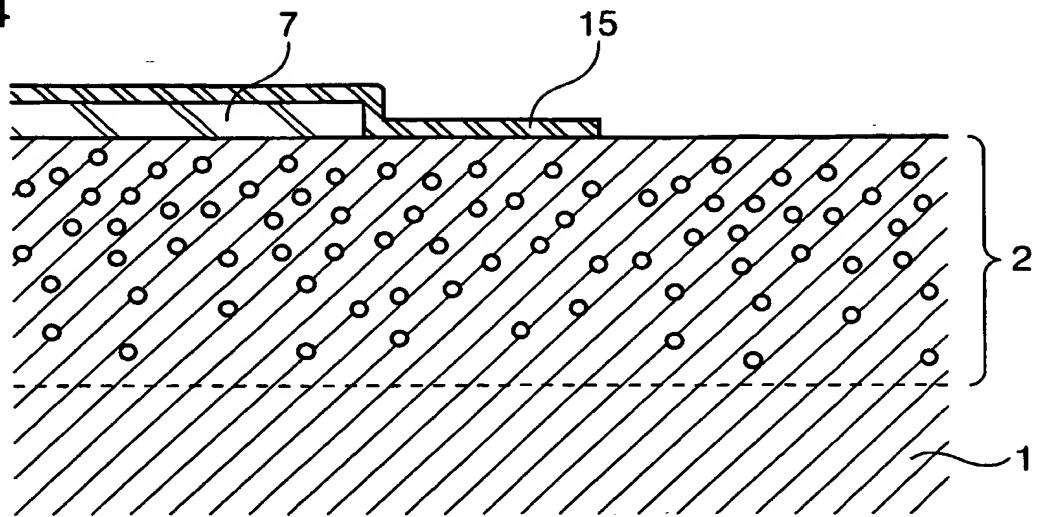


図 15

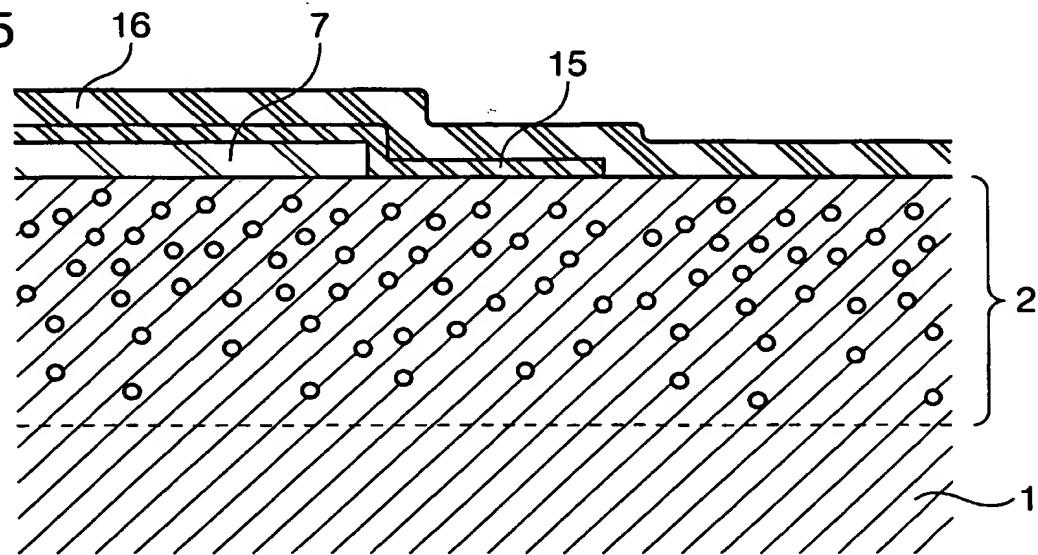
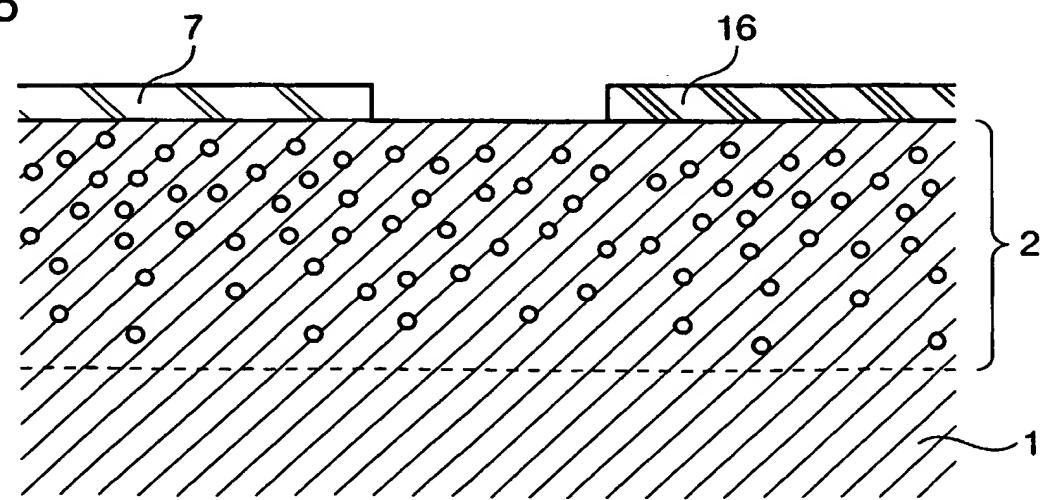


図 16



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06086

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C23C8/20, 8/24, A44C27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C23C8/20, 8/24, A44C27/00Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 57-72605, A (Tonan Kinzoku Kogyo K.K.), 07 May, 1982 (07.05.82), page 1, left column, lines 4 to 11; page 2, upper right column, line 5 to lower right column, line 3 (Family: none)	1-8,10-13, 38-40,43-44
Y		41-42
A		9,14
X	JP, 51-59733, A (Kabushiki Kaisha Suwa Seikosha), 25 May, 1976 (25.05.76), page 1, left column, lines 5 to 8; page 2, upper right column, line 18 to page 3, lower right column, line 8 (Family: none)	1-7,10-12, 15-26,38-40, 43-51,54-57
Y		27-28 41-42,52-53
A		9,13, 14
X	JP, 9-71854, A (DAIDO HOXAN INC.), 18 March, 1997 (18.03.97), page 4, left column, line 42 to page 5, right column, line	29-40,43-51, 54-57

 Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
05 December, 2000 (05.12.00)Date of mailing of the international search report  
12 December, 2000 (12.12.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized Officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06086

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	24 (Family: none)	41-42, 52-53

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/06086

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C23C8/20, 8/24, A44C27/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C23C8/20, 8/24, A44C27/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国実用新案登録公報	1996-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 57-72605, A (都南金属工業株式会社), 7. 5 月. 1982 (07. 05. 82), 第1頁左欄第4-11行, 第 2頁右上欄第5行-右下欄第3行 (ファミリーなし)	1-8, 10-13, 38-40, 43-44
Y		41-42
A		9, 14

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.12.00

国際調査報告の発送日

12.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4番 3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

木村 孔一

4E 8315

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 51-59733, A (株式会社諏訪精工舎) 25. 5月. 1976 (25. 05. 76), 第1頁左欄第5-8行, 第2頁右 上欄第18行-第3頁右下欄第8行 (ファミリーなし)	1-7, 10-12, 15-26, 38-40, 43-51, 54-57
Y		27-28 41-42, 52-53
A		9, 13, 14
X	JP, 9-71854, A (大同ほくさん株式会社) 18. 3月. 1997 (18. 03. 97), 第4頁左欄第42行-第5頁右欄 第24行 (ファミリーなし)	29-40, 43-51, 54-57
Y		41-42, 52-53



(74) 代理人: 鈴木俊一郎(SUZUKI, Shunichiro); 〒141-0031  
東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階  
鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

(81) 指定国(国内): CN, KR, US.

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(CH, DE, FR, GB, IT).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## 特許協力条約

E P

U S

P C T

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[P C T 18条、P C T規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 S F - 6 9 7	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 0 0 / 0 6 0 8 6	国際出願日 (日.月.年) 0 7. 0 9. 0 0	優先日 (日.月.年) 0 7. 0 9. 9 9
出願人 (氏名又は名称) シチズン時計株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 18条) の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。 この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。  
 この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。  
 この国際出願に含まれる書面による配列表  
 この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表  
 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。  
 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2.  請求の範囲の一部の調査ができない (第I欄参照)。3.  発明の単一性が欠如している (第II欄参照)。4. 発明の名称は  出願人が提出したものを承認する。 次に示すように国際調査機関が作成した。

## 5. 要約は

 出願人が提出したものを承認する。 第III欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

## 6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。  出願人が示したとおりである。 なし 出願人は図を示さなかった。 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## 第III欄 要約（第1ページの5の続き）

本発明に係る時計外装部品等の装飾品は、ステンレス鋼、チタンあるいはチタン合金からなる基体が、炭素原子、窒素原子、及び酸素原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子の固溶された硬化層を有し、その硬化層表面にTiC、TiN等の硬質皮膜を形成してなるものであり、基材の有する耐食性を損なうことなく、優れた耐傷付き性を有し、しかも金色等の様々な色調を有する装飾的価値のあるものである。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**